

SÉRIE A, N° 634.

N° D'ORDRE : 658.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ (MENTION SCIENCES)

PAR

BERNARD RUTIMEYER

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DES CORPS NAPHTACÉNIQUES PÉRI-DISUBSTITUÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 mai 1954 devant la Commission d'Examen :

MM. QUELET,	} <i>Président.</i>	
NORMANT,		
WILLEMART,		} <i>Examineurs.</i>
DUFRAISSE.		

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

1957

SÉRIE A, N° 634.

N° D'ORDRE : 658.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ (MENTION SCIENCES)

PAR

BERNARD RUTIMEYER

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DES CORPS NAPHTACÉNIQUES PÉRI-DISUBSTITUÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 mai 1954 devant la Commission d'Examen :

MM. QUELET,	} <i>Président.</i> <i>Examineurs.</i>
NORMANT,	
WILLEMART,	
DUFRAISSE.	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1957

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	ARNULF.....	Optique appliquée.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.	M. MORAND	Physique.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	SOLEILLET	Physique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides.
R. LEVY	T	Physiologie comparée.	DANJON	T Astronomie.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	FROMAGEOT	T Chimie Biologique.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	LAPORTE	T Physique générale et Radioactivité.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	JANET	T Mathématiques générales.
JOB	T	Chimie générale.	PETIT	T Biologie maritime.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.		T Biologie animale (P. C. B.).
PÈRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	GALLIEN	T Biologie végétale (P. C. B.).
LAUGIER	T	Physiologie générale.	EICHHORN.....	T Biologie végétale (P. C. B.).
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.).	DE CUGNAC.....	T Biologie végétale (P.C.B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	M ^{lle} CAUCHOIS ...	T Chimie-Physique.
DUPONT	T	Théories chimiques.	THELLIER	Physique du Globe.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUDUBERT	Electrochimie.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	L'HÉRITIER	Génétique.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	GRIVET	T Radio Electricité.
J. BOURCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	PONCIN	Mécanique des fluides.
AUBEL	T	Chimie biologique.	THIRY	T Mécanique appliquée.
M ^{me} JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Radioactivité.	DUBREIL	Mathématiques générales.
PLANTEFOL	T	Botanique.	QUELET	Chimie (P. C. B.).
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	CAGNIARD	Géophysique appliquée.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	CHAMPETIER	Chimie appliquée.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	CUVILLIER	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JUNG	T Pétrographie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	TRILLAT	Physique (P. C. B.).
WYART	T	Minéralogie.	WIEMANN	Chimie (P. C. B.).
TEISSIER	T	Géologie.	JACQUINOT.....	T Physique (P. C. B.)
MANGENOT	T	Biologie végétale.	VASSY	T Physique de l'atmosphère.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	DESTOUCHES	Théories physiques.
MONNIER		Physiologie générale.	M. PRUVOST	T Géologie.
PIVETEAU	T	Géologie.	AMIEL	Chimie (P. C. B.).
ROCARD	T	Physique.	HOCART	Minéralogie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).	J.-P. MATHIEU ..	Physique (P. C. B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	COUTEAUX	Biologie animale (P. C. B.).
FAVARD	T	Mécanique générale.	MAY.....	Biologie animale (P. C. B.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	CHOQUET.....	Calcul différentiel.
M ^{me} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	FELDMANN	Biologie (P. C. B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	GUINIER	Physique (P. C. B.).
P. DRACH	T	Zoologie.	JOST	Biologie (P. C. B.).
KASTLER	T	Physique.	FORTET.....	Calcul des probabilités.
CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.	SCHWARTZ	Méth. mathém. de la physique.
EPHRUSSI	T	Génétique.	CHOUARD.....	T Physiologie végétale.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	MONNIER.....	Physiologie générale.
RIVIÈRE	T	Géologie (P. C. B.).	PIVETEAU	T Géologie.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P. C. B.).	H. CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)
LUCAS	T	Physique.	SCHAEFFER	T Physiologie des fonctions.
A. THOMAS	T	Évolution des êtres organisés.	LAFFITTE.....	T Chimie générale.
			FAVARD.....	T Mécanique générale.
			HOCART	T Minéralogie.
			MACHEBEUF.....	Microbiologie.
			J. P. MATHIEU ..	Physique (P. B. C.).
			COUTEAUX	Biologie animale(P.B.C.)
			MAY.....	Biologie animale(P.B.C.)
			CHOQUET.....	Calcul différentiel.
			FELDMANN	Biologie (P. B. C.).
			GUINIER	Physique (P. B. C.).
			JOST	Biologie (P. B. C.).

Secrétaire..... CH. MONIER.

A MON MAITRE,
Monsieur le Professeur CHARLES DUFRAISSE,
MEMBRE DE L'INSTITUT,

en témoignage de ma profonde et respectueuse gratitude.

A MES PARENTS

INTRODUCTION

La découverte de la constitution naphtacénique de l'auréomycine et de la terramycine (1), deux antibiotiques à large spectre bactérien, a conféré une importance toute particulière à la synthèse des corps naphtacéniques décrite par Ch. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et R. BUCOURT (2).

Cette méthode, en effet, permet d'obtenir des dérivés naphtacéniques porteurs de deux oxygènes sur les mésosommets en *peri*, alors que toutes les réactions connues auparavant ne donnaient lieu qu'à des dispositions en *antio* ou en *dia*, c'est-à-dire de part et d'autres du squelette.

Je me suis proposé de donner de l'extension à ce procédé en recherchant les diverses possibilités de synthèses qu'il offrait.

On sait qu'il revient à condenser la dibenzylcétone (I) avec l'ester cyanacétique (II) puis à cycliser le corps résultant, le *bis*-benzylméthylène cyanate d'éthyle (III), d'abord en benzylcyanonaphtol (IV) puis en aminohydroxynaphtacène ou plutôt en ses deux formes tautomères : la périaminonaphtacénone (V) et la périhydroxynaphtacénone-imine (VI).

Une variante consiste à phényler la fonction nitrile du benzyl cyanonaphtol (IV) puis à cycliser la cétimine obtenue (VII) en périhydroxyphénylnaphtacène (VIII) ou plutôt en son tautomère naphtacénonique (IX) (3).

Les premiers efforts ont porté sur cette variante, qui permettait en principe, comme l'avait montré Bucourt, de préparer des naphtacènes portant en *péri* deux substituants carbonés différents, le premier étant introduit avant la cyclisation finale et le second étant fixé par action des organométaux sur la naphtacénone (IX). Après quelques résultats favorables, je me suis heurté bientôt à une grave difficulté qui enlevait l'espoir de généraliser la méthode : certaines cétimines obtenues résistaient à la cyclisation. J'ai tenté alors de partir d'un corps naphtacénique tout formé, le péri-dihydroxynaphtacène (X); celui-ci, sous sa forme tautomère naphtacénonique (XI) réagit avec les composés organométalliques, lesquels introduisent sans peine les substituants opposés à la cyclisation de la cétimine. Quelques arylnaphtacénones (XII) ont été ainsi préparées.

Revenant alors aux corps tautomères azotés (V et VI), j'ai cherché à voir s'ils ne constitueraient pas une matière première plus avantageuse que le corps uniquement oxygéné (XI) pour varier les possibilités de substitutions, la fonction naphtacénonique seule du corps V devant se condenser avec les organométaux, tandis que la fonction iminée du composé VI correspondant devait rester inchangée.

Effectivement, par le bromure de phénylmagnésium, une seule des deux formes tautomères est attaquée, celle à laquelle avait été attribuée la forme naphtacénonique (V) sur la foi d'un autre raisonnement. Le monoquinol (XIII) formé se déshydrate en péri-aminophénylnaphtacène (XIV), lequel est hydrolysable en phénylnaphtacénone (IX) permettant ainsi à cette voie de rejoindre l'ancienne.

Des résultats d'un autre ordre ont aussi été obtenus. L'aminophénylnaphtacène (XIV) s'autoxyde très régulièrement en phényliminonaphtacénone (XV).

Ainsi s'ouvrait la possibilité d'introduire par des réactifs métalliques réagissant sur le carbonyl un deuxième substituant carboné, situé en *dia* par rapport au premier. De plus, il a été montré qu'un troisième substituant pouvait être ajouté comme il suit : l'imino-naphtacénol disubstitué (XVI) intermédiaire est hydrolysé en hydroxynaphta-

cénone (XVII), prête à subir une troisième condensation semblable aux deux précédentes, pour donner le quinol trisubstitué (XVIII).

Rien n'oblige à utiliser le même réactif dans ces trois attaques successives; il est ainsi possible d'introduire trois restes carbonés différents. Absorbé par d'autres problèmes, je me suis contenté de mettre en œuvre uniquement le bromure de phényl-magnésium ce qui m'a donné respectivement, après réduction des quinols XVII et XVIII le diphenyl-dia-naphtacène (XIX) et le triphénylnaphtacène (XX), déjà connus l'un et l'autre. Ces synthèses régulières, on le notera, confirment par une preuve cruciale les constitutions admises pour ces hydrocarbures; ce complément de sécurité n'est pas absolument superflu, vu les origines des deux corps, surtout celle tout à fait anormale, du second (4). Par ailleurs, j'ai eu l'occasion, chemin faisant, de rectifier une donnée de la littérature (5) concernant une prétendue phénylnaphtacéquinone (XXI) qui, en réalité, s'est révélée être une benzofluorénone déjà décrite (6).

Plutôt que de développer le côté synthétique pratiquement acquis de cette partie du travail, j'ai préféré donner mes soins à la préparation et à l'étude des propriétés de deux amines naphtacéniques à fonction simple, le mésaminonaphtacène (XXII) et le péri-aminophénylnaphtacène (XIV), types de corps dont on ne connaissait encore aucun représentant, les seules amines tétracéniques connues à ce jour étant dérivées de la naphtacéquinone. Ces deux amines sont remarquables par leur extrême réactivité qui vaut à leur préparation et à leur manipulation de sérieuses difficultés expérimentales. Par exemple, en solution elles absorbent rapidement l'oxygène atmosphérique pour se transformer en iminoquinones, réaction qui constitue une méthode pratique de synthèse de ces corps naphtacéniques.

Ce travail est divisé en trois chapitres :

Chapitre premier : Hydrocarbures naphtacéniques péri disubstitués.

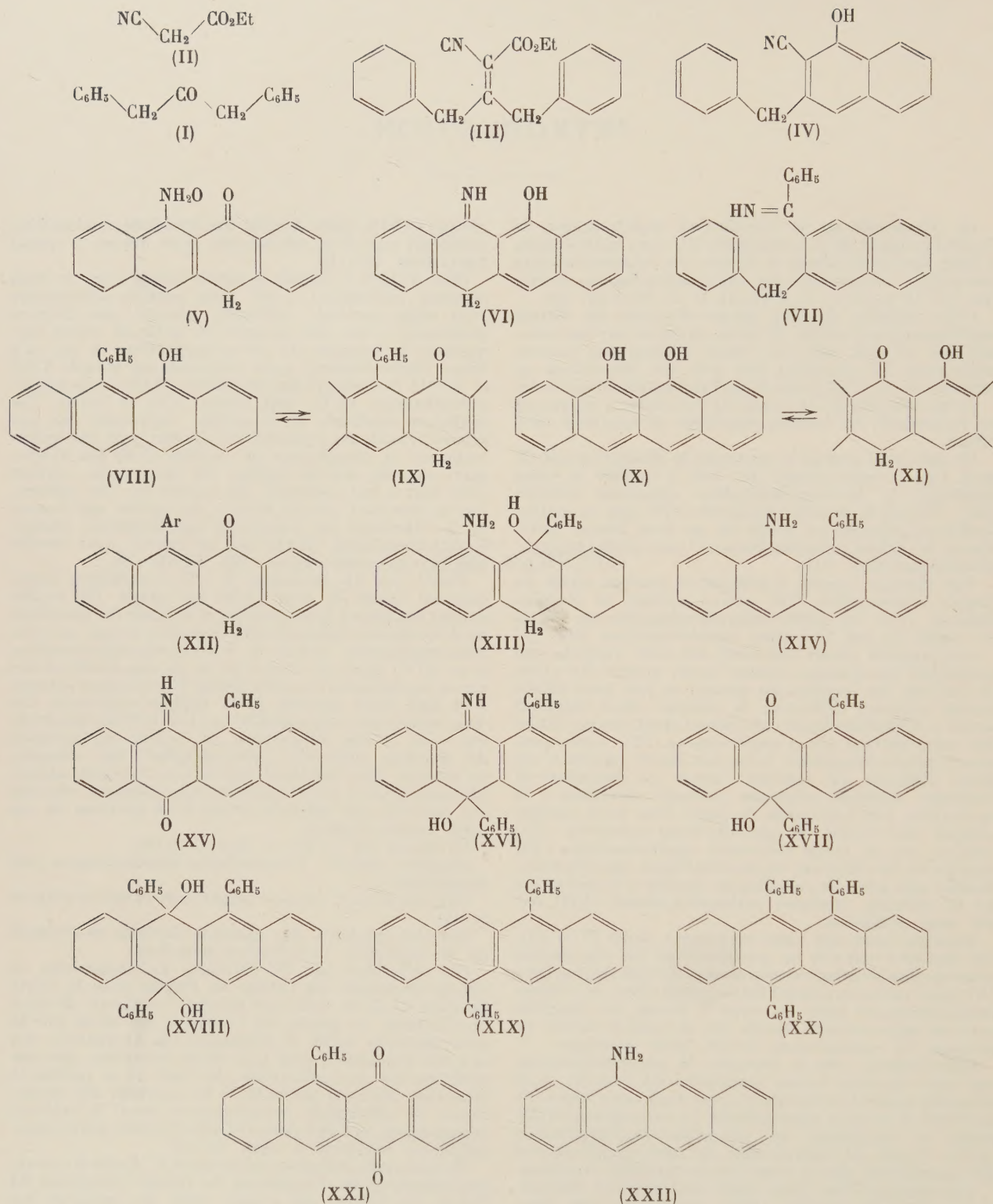
Chapitre second : Amino-9 naphtacène et dérivé phénylé en 12.

Chapitre troisième : Sur quelques réactions de l'imine-9 de la phényl-12 naphtacéquinone-9,10.

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Organique du Collège de France, sous la haute direction de M. le Professeur Charles DUFRAISSE, Membre de l'Institut. Je profite de l'occasion qui m'est offerte pour remercier ici M. le Professeur Ch. DUFRAISSE, qui m'a fait bénéficier à mon tour, de la formation, que mes prédécesseurs au Laboratoire ont tant et si justement appréciée. Qu'il me permette de lui exprimer ma respectueuse et affectueuse reconnaissance pour le précieux enseignement qu'il m'a donné et pour l'intérêt qu'il a inlassablement manifesté à mon travail.

Je tiens aussi à remercier sincèrement M. André ÉTIENNE, Sous-Directeur du Laboratoire de Chimie Organique du Collège de France, qui a bien voulu me prodiguer ses conseils sur le chemin parfois épineux de mes recherches. Sa sympathie amicale a toujours été un réconfort pour moi.

Enfin, je ne voudrais pas oublier mes camarades, qui ont contribué par l'atmosphère cordiale créée autour de moi et par leur franche amitié à rendre très agréable mon séjour au Laboratoire. Je remercie tout spécialement ceux d'entre eux qui m'ont prêté leur aide effective.



BIBLIOGRAPHIE.

- (1) F. A. HOSCHTEIN, R. PASTERNAK et R. B. WOODWARD et Coll. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, (1952), 1928, 3708 et 4976;
C. W. WALLER, B. L. HUTCHINGS et Coll., *idem* p. 4981.
(2) Ch. DUFRAISSE, A. ETIENNE et R. BUCOURT, *C. R.* **232**, (1951), 2061.

- (3) Ch. DUFRAISSE, A. ETIENNE et R. BUCOURT, *C. R.*, **233**, (1951), 1401.
(4) Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHÉ, *C. R.*, **493**, (1931), 63 et 242.
(5) E. BERGMANN, *J. Chem. Soc.*, (1938) 1147.
(6) R. SCHOLL, *Ber.*, **68**, (1935), 1065.

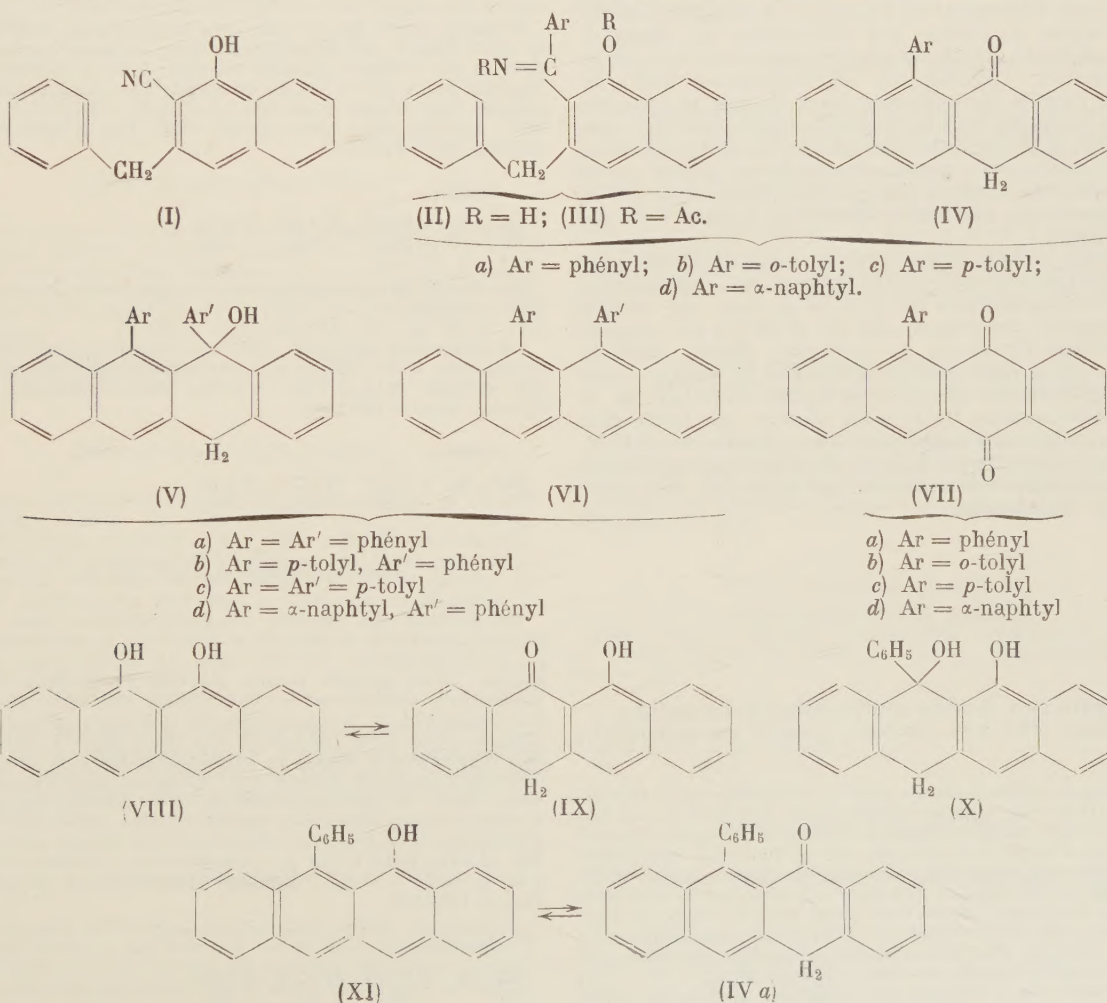
CHAPITRE PREMIER

Hydrocarbures naphtacéniques péri-disubstitués.

Le nouveau procédé de synthèse de dérivés naphtacéniques découvert par Ch. DUFRAISSE, A. ETIENNE et R. BUCOURT (1) a été généralisé à la préparation de divers autres composés disubstitués en peri. Rappelons que cette synthèse consiste à traiter le benzyl-3 cyano-2 naphtol-1 (I) par le phényllithium, pour obtenir la phénylcétimine correspondante (II a), de couleur jaune, dont le dérivé diacétylé (III a) fournit, après cyclisation, la phényl-9 naphtacénone-12 (IV a). De plus, cette naphtacénone, phénylée à nouveau, permet d'aboutir, par l'intermédiaire du dérivé hydroxylé non isolé (V a), au peri-diphénylnaphtacène (VI a).

Des réactions analogues ont été appliquées à la préparation d'autres naphtacènes arylés en peri. Ainsi l'ortho et la para-tolylithium, l' α -naphtyllithium, réagissant sur le benzylcyanonaphtol (I), ont donné les cétimines correspondantes (II b, II c, II d), colorées en jaune comme le dérivé phénylé. Elles ont été transformées par l'anhydride acétique en les dérivés diacétylés (III b, III c, III d), lesquels ont pu être cyclisés par le même agent de cyclisation ($\text{PO}_4\text{H}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$) que pour le dérivé phénylé (III a) en *o*-tolyl, *p*-tolyl et α -naphtyl-9 naphtacénones-12 (IV b, IV c, IV d).

Cependant les rendements de cyclisation en les *o*-tolyl



et α -naphthyl-naphtacénones (20 à 30 %), comparés à celui du dérivé para toylé (70-75 %), sont très médiocres. On retrouve le dérivé acétylé inchangé ou l'on obtient la cétimine initiale désacétylée ce qui semble indiquer qu'avec les diacétyl cétimines *o*-tolylée et α -naphthylée (III b, III d) la vitesse d'hydrolyse en ce milieu fortement acide prend le pas sur la vitesse de cyclisation, sans doute par suite de l'encombrement stérique. D'autre part, il a été vérifié que la cétimine libre ne se cyclisait pas dans ces conditions, comme cela avait déjà été constaté dans le cas du dérivé phénylé (II a). D'autres agents de cyclisation, tels que l'acide bromhydrique dans l'acide acétique et le mélange de chlorure de sodium et de chlorure d'aluminium, n'ont pas donné de résultats.

Les solutions dioxaniques alcalines des naphtacénones mentionnées ci-dessus (IV b, IV c, IV d) qui sont bleues, se décolorent par autoxydation, de la même manière que pour le dérivé phénylé (IV a). On obtient ainsi les *o*-tolyl-*p*-tolyl et α -naphthyl-9 naphtacéquinones-11,12 (VII b, VII c, VII d).

En traitant les naphtacénones (IV c et IV d) par le phényl ou le *p*-tolyllithium, on obtient, après déshydratation des dérivés hydroxylés correspondants (V b, V c, V d), que l'on n'isole pas, les hydrocarbures suivants : *p*-tolyl-9 phényl-12 naphtacène (VI b), di-*p*-tolyl-9, 12 naphtacène (VI c) α -naphthyl-9 phényl-12 naphtacène (VI d).

Une autre voie intéressante de préparation de l'*o*-tolyl-9 et de l' α -naphthyl-9 naphtacénone-12 (IV b et IV d) consiste à utiliser le dihydroxy-9,12 naphtacène (VIII) ou plutôt son tautomère dihydronaphtacénonique (IX) qui est capable de réagir avec les organométaux. Ce produit a été préparé par hydrolyse de l'amino-9 hydroxy-12 naphtacène, lequel se forme par cyclisation du benzyl-3 cyano-2 naphthol-1 (I) (1). En prenant des précautions contre l'autoxydation, l'hydroxy-12 naphtacénone-9 (IX) se condense avec le phényllithium pour donner le phényl-9 hydroxy-9 dihydro-9,10 hydroxy-12 naphtacène (X), non isolé, qui se déshydrate facilement par les acides dilués en phényl-9 hydroxy-12 naphtacène (XI) ou plutôt en la forme tautomère stable, la phényl-9 naphtacénone-12 (IV a) déjà préparée par cyclisation directe (1) comme il l'a été dit plus haut.

De même l'action des *o*-tolyl et α -naphthyllithium sur l'hydroxynaphtacénone (VIII) fournit les aryl-naphtacénones correspondantes (IV b et IV d), avec une amélioration sensible des rendements (40 à 60 %) par rapport à la méthode laborieuse de cyclisation directe indiquée ci-dessus. On a jugé superflu d'effectuer la réaction avec le *p*-tolyllithium en raison de la facilité avec laquelle la *p*-tolyl naphtacénone (IV c), a été obtenue par cyclisation de la *p*-tolylbenzyl-naphtylcétimine diacétylée (III c).

Comme on le verra par la suite, les aryl-9 naphtacénones-12 peuvent aussi être obtenues par hydrolyse des aryl-9 amino-12 naphtacènes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Hydroxy-1 [imino-aryl]-méthyl-2 benzyl-3 naphthalène (II : Ar = *o*-tolyl, *p*-tolyl et α -naphthyl.)

On utilise la méthode décrite pour la préparation de la phényl-cétimine (II a) avec quelques modifications. Un excès (4 à 5 fois la théorie) d'une solution étherée d'aryl-lithium, préparée à partir du bromure d'aryl et du lithium, est introduite en atmosphère d'azote dans une suspension de benzyl-3 cyano-2 naphthol-1 (I) dans l'éther en refroidissant. On laisse à la température ambiante le mélange réactionnel, lequel, brun foncé, devient orange au bout de 2 heures, puis on décompose par l'eau glacée et extrait la cétimine au benzène. Par concentration le produit cristallise. On le purifie dans le benzène ou l'alcool propylique.

L'acétylation de la cétimine par l'anhydride acétique au reflux

du benzène ou de l'éther, se fait très facilement et conduit aux dérivés diacétylés correspondants (III).

Dérivé *o*-tolylé C₂₅H₂₁NO (II b).

Préparé à partir de 1 cm³ de *o*-bromotoluène dans 10 cm³ d'éther et de lithium en excès et de 0,6 g de benzyl-cyano-naphthol dans 20 cm³ d'éther. Quantité obtenue : 0,68 g de (Rt = 84 %). Aiguilles jaune citron (alcool propylique), F_{inst} = 201-202°.

Analyse :

Calc. % :	C 85,43	H 6,02	N 3,98
Tr. :	85,2	6,2	4,1.

Spectre UV et visible déterminé dans l'alcool au spectre-photo-mètre enregistreur Cary (conc. 1,03 $\times 10^{-4}$) : log ϵ = 4,53 (2 280 Å) 4,27 (2 760 Å), 4,25 (2 950 Å), 4,05 (4 220 Å).

Dérivé diacétylé C₂₅H₂₅NO₃ (III b). — Préparé à partir de 0,6 g de cétimine dans 10 cm³ de benzène et 3 cm³ d'anhydride acétique.

Quantité obtenue : 0,66 g (Rdt = 77 %). Bâtonnets incolores (alcool éthylique) F_{inst} = 164-165°.

Analyse :

Calc. % :	C 79,97	H 5,78	N 3,21
Tr. :	80,0	5,9	3,3.

Dérivé *p*-tolylé C₂₅H₂₁NO (II c).

Préparé à partir de 0,37 cm³ de *p*-bromotoluène et de lithium en excès dans 8 cm³ d'éther et de 0,2 g de benzylcyanonaphthol dans 15 cm³ d'éther. Quantité obtenue : 0,245 g (Rdt = 90 %). Aiguilles jaune vif + 1C₆H₆ (benzène), F_{inst} = 123-124°, très solubles dans l'éther. Désolvaté (sous vide à 80°), F_{inst} = 199-200°. Aiguilles jaune pâle (cyclohexane) F_{inst} = 199-200°, peu solubles dans l'éther.

Analyse :

Calc. % :	C 85,43	H 6,02	N 3,98
Tr. :	85,3	6,3	4,0.

Spectre UV et visible déterminé dans l'alcool au spectrophotomètre enregistreur Cary (conc. 1,12 $\times 10^{-4}$) log ϵ = 4,54 (2 280 Å) 4,21 (2 760 Å), 4,19 (2 970 Å), 3,99 (4 360 Å).

Dérivé diacétylé C₂₅H₂₅NO₃ (III c). — Préparé à partir de 0,39 g de cétimine, 4 cm³ d'éther et 2 cm³ d'anhydride acétique. Quantité obtenue : 0,44 g (Rdt = 91 %). Prismes incolores (cyclohexane). F_{inst} = 139-140°.

Analyse :

Calc. % :	C 79,97	H 5,78	N 3,21
Tr. :	79,7	5,8	3,2.

Dérivé α -naphthylé C₂₈H₂₁NO (II d).

On prépare une solution d' α -naphthyllithium dans l'éther suivant la méthode de MÜLLER et TÖPEL (3), à partir de 1,2 cm³ d' α -bromonaphtalène et d'un excès de lithium dans 10 cm³ d'éther. Cette méthode permet d'obtenir en quelques minutes le rendement optimum en α -naphthyllithium brun violet très réactif. Par dosage à l'iode on constate que cet optimum se situe 8 à 9 mm, après le début de la réaction (Rdt = 60-65 %). On sépare alors très rapidement le lithien du lithium métallique en excès et on l'introduit dans une suspension de 0,42 g de benzylcyanonaphthol dans l'éther. Le traitement pour isoler la cétimine est analogue à celui décrit ci-dessus. L' α -naphthylcétimine étant trop sensible à la chaleur, il est préférable de concentrer le solvant sous pression très réduite pour éviter les résinifications. Quantité obtenue : 0,58 g (Rdt = 92 %). Aiguilles jaunes (alcool propylique) F_{inst} = 198-199°.

Analyse :

Calc. % :	C 86,71	H 5,46	N 3,62
Tr. :	86,5	5,7	3,6.

Spectre UV et visible déterminé dans l'alcool au spectrophotomètre enregistreur Cary (conc. $8,9 \times 10^{-5}$) $\log \varepsilon = 4,92$ (2 240 Å), 4,32 (2 760 Å) 4,30 (2 940 Å) 4,05 (4 250 Å).

Dérivé diacétylé $C_{32}H_{25}NO_3$ (III d). — Préparé à partir de 0,33 g de cétimine dans 2 cm³ de benzène et 2 cm³ d'anhydride acétique. Quantité obtenue : 0,34 g (Rdt = 93 %). Prismes incolores (cyclohexane), $F_{inst} = 157-158^\circ$.

Analyse :

Calc. % : C 81,50 H 5,34 N 2,97
Tr. : 81,6 5,5 2,9.

Aryl-9 naphhtacénones-12 (IV : Ar = o-tolyl, p-tolyl, α -naphtyl).

1° Préparation à partir des cétimines diacétylés (III). — Cyclisation à froid par H_3PO_4 à 100 % chargé de 5 à 10 % de P_2O_5 suivant la même technique que pour la préparation de la phényl-9 naphhtacénone-12 (IV a) (2).

Dérivé o-tolylé $C_{25}H_{18}O$ (IV b).

Préparé à partir de 0,26 g de dérivé diacétylé et de 80 cm³ de mélange cyclisant. Quantité obtenue : 0,06 g (Rdt = 30 %). On récupère 0,04 g (Rdt = 20 %) de cétimine et 0,02 g (Rdt = 8 %) de dérivé diacétylé. Aiguilles jaune pâle (cyclohexane-benzène), $F_{inst} = 209-210^\circ$. La naphhtacénone donne une halochromie bleu fugace avec la potasse méthylique à 10 %. Le chauffage diminue le rendement en naphhtacénone et l'on retrouve davantage de cétimine.

Analyse :

Calc. % : C 89,78 H 5,42
Tr. : 90,0 5,6.

Dérivé p-tolylé $C_{25}H_{18}O$ (IV c).

Préparé à partir de 0,66 g de dérivé diacétylé et de 80 cm³ de mélange cyclisant. Quantité obtenue : 0,36 g (Rdt = 72 %) Aiguilles jaune pâle (acide acétique), $F_{inst} = 210-211^\circ$. Il donne une halochromie bleu fugace avec la potasse méthylique à 10 %

Analyse :

Calc. % : C 89,78 H 5,42
Tr. : 89,8 5,6

Dérivé α -naphtylé $C_{28}H_{18}O$ (IV d).

Préparé à partir de 0,15 g de dérivé diacétylé et de 80 cm³ de mélange cyclisant. Quantité obtenue : 0,04 g (Rdt = 35 %) de naphhtacénone. Aiguilles jaune pâle (cyclohexane-benzène), $F_{inst} = 215-216^\circ$. Halochromie bleu fugace avec la potasse méthylique à 10 % On retrouve 0,045 g (Rdt = 40 %) de cétimine. Le chauffage augmenterait davantage le rendement en cétimine.

Analyse :

Calc. % : C 90,78 H 4,89
Tr. : 91,0 5,1.

2° Préparation à partir de l'hydroxy-9 naphhtacénone-12 (IX). — L'hydroxy-9 naphhtacénone-12 est obtenue par hydrolyse de l'amino-9 hydroxy-12 naphhtacène en tube scellé en présence d'acide chlorhydrique à 15 %, d'après la technique déjà indiquée (1) (Rdt = 85-90 %).

Dérivé phénylé (IV a).

Dans un excès de bromure de phénylmagnésium, préparé sous atmosphère inerte, à partir de 0,2 cm³ de bromobenzène, 0,04 g de magnésium et 8 cm³ d'éther, on introduit lentement pendant 20 à 25 mn avec agitation une solution benzénique de 0,05 g

d'hydroxynaphhtacénone, en refroidissant extérieurement. On chauffe ensuite pendant 5 mn au reflux et laisse reposer pendant 1 h le mélange réactionnel rouge-violet, que l'on décompose par l'eau glacée chlorhydrique. L'extract éthéré, laisse après départ du solvant un résidu huileux rouge, duquel on sépare 5 mg. (Rdt = 10 %) d'hydroxynaphhtacénone (IX) inattaquée. Les liqueurs mères, après chauffage pendant quelques minutes au reflux dans l'acide acétique chlorhydrique, puis après traitement par l'eau donnent un précipité jaune, que l'on extrait à l'éther. On chasse le solvant et amorce la cristallisation de la phényl-9 naphhtacénone-12 par addition d'un peu d'acide acétique. Quantité obtenue : 0,039 g (Rdt = 55 %). Prismes jaune pâle (cyclohexane benzène) avec double point de fusion : $F_{inst} = 189-190^\circ$ et $F_{inst} = 202-203^\circ$.

Mêmes propriétés que le produit déjà décrit (1) $F_{inst} = 188-189^\circ$, et $F_{inst} = 203-204^\circ$.

Dérivé o-tolylé (IV b).

On prépare en atmosphère inerte une solution éthérée de o-tolyl-lithium, à partir de 0,4 cm³ de o bromotoluène et de lithium dans 8 cm³ d'éther et l'on y ajoute en agitant et en refroidissant par de la glace, 0,09 g d'hydroxynaphhtacénone finement pulvérisé. On laisse 1/2 heure à 0° puis 3/4 d'heure à la température ordinaire. Après hydrolyse comme ci-dessus, l'huile résiduelle rouge triturée, avec un peu d'éther, laisse précipiter 10 mg (Rdt = 9 %) d'hydroxynaphhtacénone (IX) n'ayant pas réagi. La solution éthérée, traitée par la vapeur d'eau, laisse un résidu rouge qui est repris avec du benzène. On concentre et ajoute de l'éther, ce qui provoque la cristallisation de l'o-tolyl-naphhtacénone, que l'on lave au cyclohexane. Quantité obtenue : 0,043 g (Rdt = 40 %).

Aiguilles jaune pâle (cyclohexane-benzène), $F_{inst} = 210-211^\circ$, sans dépression de PF en mélange avec le produit obtenu comme indiqué ci-dessus.

Dérivé α -naphtylé (IV d).

On prépare l' α -naphhtillithium à partir de 0,3 cm³ d' α -bromonaphtalène, de lithium en excès et de 6 cm³ d'éther comme cela a déjà été indiqué ci-dessus. On l'introduit sous atmosphère d'azote dans une suspension de 0,13 g d'hydroxynaphhtacénone dans 10 cm³ d'éther refroidie par de la glace. On agite environ 1 h à 0°, puis 1 h à la température ordinaire. Le traitement pour isoler la naphhtacénone se fait comme décrit plus haut (avec entraînement à la vapeur.) Quantité obtenue : 0,095 g (Rdt = 58 %) Bâtonnets jaune pâle (alcool propylique) $F_{inst} = 216-217^\circ$. Pas de dépression du PF du mélange avec le produit obtenu précédemment.

Aryl-9 naphhtacènequinones-11,12 (VII : Ar = o et p-tolyl et α -naphtyl).

Ces quinones se préparent de la même façon que la phényl-9 naphhtacènequinone-11,12 (VII a) par autoxydation au moyen d'un courant d'air de la naphhtacénone correspondante en solution dioxanique ou acétonique à laquelle on ajoute un excès de potasse méthylique à 10 %.

Dérivé o-tolylé $C_{25}H_{16}O_2$ (VII b).

Rdt = 60 %. Aiguilles jaune clair (cyclohexane-benzène 4:1) avec double point de fusion : $F_{inst} = 243-244^\circ$ et $F_{inst} = 255-256^\circ$.

Analyse :

Calc. % : C 86,18 H 4,62
Tr. : 86,0 4,7.

Dérivé p-tolylé $C_{25}H_{16}O_2$ (VII c).

Rdt = 85 %. Aiguilles jaune pâle (acide acétique) $F_{inst} = 275-276^\circ$.

Analyse :

Calc. % : C 86,18 H 4,62
Tr. : 86,0 4,9.

Dérivé α -naphtylé $C_{28}H_{18}O_2$ (VII d).

Rdt = 64 %. Aiguilles jaune pâle (cyclohexane-benzène 3 : 1) avec double point de fusion: $F_{inst} = 235-236^\circ$ et $F_{inst} = 253-254^\circ$.

Analyse.

Calc. % : C 87,47 H 4,79
Tr. : 87,4 4,2.

Peri-diaryl naphtacènes.*Phényl-9 tolyl-12 naphtacène* $C_{31}H_{22}$ (VI b).

On verse sous atmosphère inerte 5 cm³ de solution étherée de phényllithium, préparée à partir de 0,2 cm³ de bromobenzène, dans 0,055 g de *p*-tolynaphtacénone (IV c) dissoute dans l'éther. On chauffe 5 mn au reflux et on laisse reposer 20 mn. On décompose par l'eau acidulée. Quantité obtenue : 0,04 g (Rdt = 64 %), $F_{inst} = 188-189^\circ$. Aiguilles orange (alcool propylique).

L'hydrocarbure est assez soluble dans les solvants usuels avec une fluorescence verte.

Analyse :

Calc. % : C 94,37 H 5,62
Tr. : 94,3 5,8.

Spectre UV et visible déterminé dans l'alcool du spectrophotomètre enregistreur Cary (conc. $1,09 \times 10^{-4}$) $\log \epsilon = 5,10$ (2 840 Å) 3,24 (4 100 Å) 3,68 (4 340 Å) 3,96 (4 603 Å) 3,99 (4 913 Å).

Di p-tolyl-9,12 naphtacène $C_{32}H_{24}$ (VII c).

Même technique que pour les corps précédents à partir de 0,25 cm de *p*-bromotoluène, de lithium, de 6 cm³ d'éther et de 0,08 g de

p-tolyl-naphtacénone (IV c). Quantité obtenue : 0,08 g (Rdt = 75 %) $F_{inst} = 270-271^\circ$. Aiguilles orange (alcool propylique). Solutions fluorescentes vertes.

Analyse :

Calc. % : 94,07 H 5,92
Tr. : 93,9 6,2.

Spectre UV et visible déterminé dans l'alcool au spectrophotomètre enregistreur Cary (conc. $1,19 \times 10^{-4}$) $\log \epsilon = 5,07$ (2 840 Å) 2,92 (3 850 Å) 3,27 (4 080 Å) 3,66 (4 330 Å) 3,95 (4 603 Å) 3,98 (4 903 Å).

Phényl-9 α -naphtyl-12 naphthalène $C_{34}H_{22}$ (VI d).

Même technique que pour le corps précédent à partir de 0,10 cm³ de bromobenzène, de lithium, de 5 cm³ d'éther et de 0,04 g d' α -naphtylnaphtacénone (IV d). Quantité obtenue : 0,03 g (Rdt = 70 %) $F_{inst} = 269-270^\circ$. Aiguilles orange jaune (alcool propylique). Solutions fluorescentes vertes.

Analyse :

Calc. % : C 94,84 H 5,15
Tr. : 94,7 5,2.

Spectre UV et visible déterminé dans l'alcool au spectrophotomètre enregistreur Cary (conc. $4,3 \times 10^{-3}$) $\log \epsilon = 4,83$ (2 830 Å) 2,88 (3 900 Å) 3,15 (4 110 Å) 3,52 (4 340 Å) 3,78 (4 613 Å) 3,79 (4 913 Å).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Ch. DUFRAISSE, A. ETIENNE et R. BUCOURT, *C.R.* 1951, 232, 2061.
- (2) Ch. DUFRAISSE, A. ETIENNE et R. BUCOURT, *C.R.*, 1951, 233, 1401.
- (3) E. MÜLLER et T. TÖPEL, *Ber.*, 1939, 72, 273.

CHAPITRE II

Amino-9 naphtacène et dérivé phénylé en 12.

On ne connaît jusqu'ici aucune amine naphtacénique à fonction simple. Les seuls corps naphtacéniques aminés qui aient été décrits à ce jour sont des dérivés de la naphtacénequinone : amino-12 naphtacénequinone-9,10 (2,3), amino-6 naphtacénequinone-9,10 (4), diamino-5,8 naphtacénequinone-9,10 (4), diamino-6 (ou 7), 12 naphtacénequinone-9,10 (5) et diamino-11,12 naphtacénequinone-9,10 (6).

Pour préparer l' amino-9 naphtacène, on a cherché à utiliser comme matière première l'une ou l'autre des deux formes tautomères (I b et I c) de l' amino-9 hydroxy-12 naphtacène (I a) préparées antérieurement (1).

D'après un ensemble de considérations (1) la formule imino-énolique (I b) avait été donnée à l' isomère de couleur

rouge ($F_{inst.} = 219-220^\circ$), tandis que la forme aminocétonique (I c) avait été attribuée à l' isomère de couleur jaune ($F_{inst.} = 168-169^\circ$). Il n'était pas indifférent d'opérer avec l'une ou l'autre des deux formes et les résultats obtenus devaient justement confirmer les conclusions antérieures.

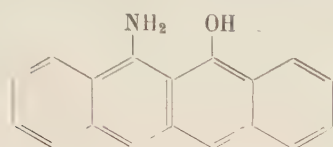
Tout d'abord, la forme rouge à plus haut point de fusion, donnée comme imino-énolique (I b) réagit mal avec l'hydrure double de lithium et d'aluminium à froid. A côté de 20 % environ de produit inattaqué, on obtient en prépondérance un corps orangé fondant haut ($F = 348^\circ$), souillé de résine. C'est un produit de doublement identique à celui qui a été isolé lors de la préparation de l' amino-hydroxynaphtacène (1). Avec les organométalliques, la réactivité de l' imino-énol (I b), n'est pas meilleure. Tout au plus décèle-t-on la présence de deux hydrogènes mobiles (à froid par l'iode de méthyl magnésium) et l'on retrouve, après traitement par l'eau du mélange réactionnel, l' imino-énol inchangé.

(*) Une partie des résultats a été publiée dans deux notes aux Comptes Rendus de l'académie des Sciences, Ch. DUFRAISSE, A. ETIENNE et B. RÜTIMEYER, *C.R.*, 1953, 236, 642; 1953, 237, 1601.

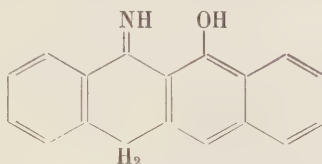
Il n'y a aucune condensation enfin, avec le bromure de phénylmagnésium. Ces résultats sont conformes à ce que laisse prévoir la formule adoptée.

Les réactions prennent un autre tour avec l'isomère jaune à bas point de fusion. Il donne en particulier les réactions ordinaires des corps carbonylés et a été considéré comme étant l'aminonaphtacénone (I c).

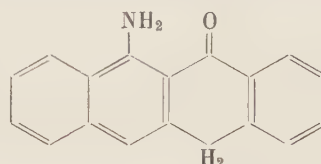
Bien que l'on ait admis que la molécule d'hydrogène fixée était sur le cycle primitivement carbonylé (formule III a) rien n'écarterait, néanmoins, l'éventualité d'une hydrogénation du cycle aminé, en admettant par exemple, que l'alcool intermédiaire (II) puisse se déshydrater en aminonaphtacène, lui-même hydrogéné au fur et à mesure de sa formation. Ce point a été réglé par les spectres d'absorp-



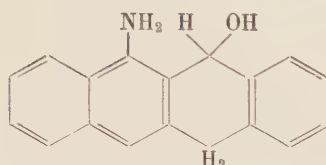
(I a)



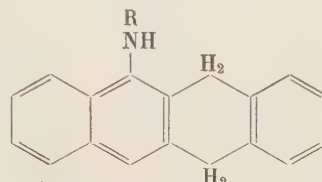
(I b)



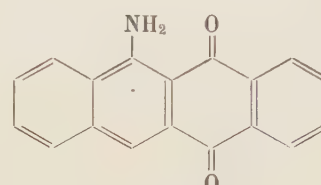
(I c)



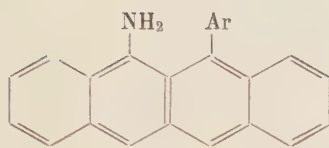
(II)



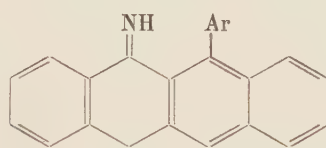
(III a) : R = H
(III b) : R = Ac



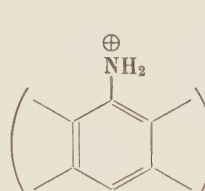
(IV)



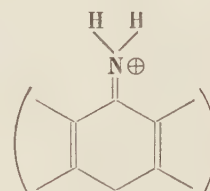
(V)



(VI)

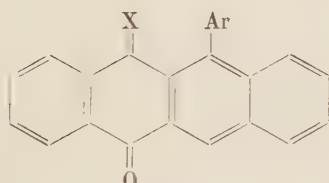


(VII)



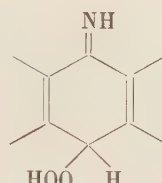
(VIII)

a) Ar = H; b) Ar = C₆H₅

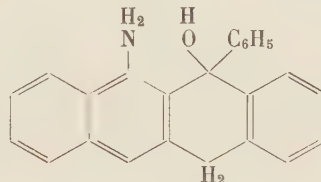


(IX) X = NH; (X) X = O,

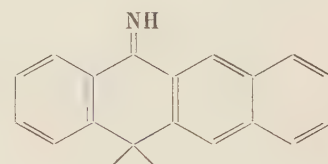
a) Ar = H; b) Ar = C₆H₅.



(XI)



(XII)



(XIII)

Avec l'hydrure double de lithium et d'aluminium à froid et en atmosphère d'azote l'aminonaphtacénone (I c) est hydrogénée, non pas en le dérivé hydroxylé (II) attendu mais en l'amino-9 dihydro-11, 12 naphtacène (III a) stable à l'air dont on a préparé le dérivé N-acétylé (III b). Cette réduction est toujours accompagnée de la formation de résines rouge-brun, desquelles on isole assez difficilement un peu d'amino-9 naphtacènequinone-11, 12 (IV) déjà connue (2). Celle-ci pourrait provenir de l'autoxydation par l'air, au moment de l'hydrolyse, de l'aminonaphtacénone (I c) n'ayant pas réagi. On a vérifié en effet, que si l'on envoie un courant d'air dans une solution alcaline d'aminonaphtacénone on obtient un peu (11 %) de cette quinone mais il se forme surtout (58 %) le produit de doublement orangé signalé plus haut. Le borohydrure de potassium, hydrogénant pourtant plus doux et plus sélectif que l'hydrure double de lithium et d'aluminium, a donné une résinification considérable.

tion de l'amine et de son dérivé acétylé, qui ont de fortes ressemblances avec ceux des dérivés naphthaléniques correspondants, l' α -naphtylamine et son dérivé acétylé (fig. 1), mis à part chez ces derniers un déplacement hypsochrome des bandes dans les courtes longueurs d'ondes. Cette petite différence n'est pas anormale d'après les données de HIRSHBERG et JONES (7), si l'on considère les deux corps dihydronaphtacéniques comme des α -naphtylamines disubstituées en β - β' . En conséquence les hydrogènes fixés sont sur le noyau méso qui ne porte pas la fonction amine.

Des essais de déshydrogénation des dérivés dihydroaminonaphtacéniques (III a et III b) ont été effectués, sans succès, avec la benzoquinone et le chloranile dans le toluène bouillant et avec la litharge à sec. En revanche, le soufre, utilisé en quantité théorique vers 200°, s'est révélé comme un excellent agent déshydrogénant. L'amino-9 naphtacène, de couleur pourpre (V a) et son dérivé N-acétylé, orangé, ont ainsi été obtenus.

L' amino-9 naphtacène (V a) s'altère lentement à l'air en brunissant, mais il est stable sous vide. Son chlorhydrate, jaune citron, relativement stable à l'air sec, s'altère dans l'air humide et aussi à la chaleur qui le dissocie. Tandis que les solutions neutres de l' amino-9 naphtacène sont rouge-violet, elles deviennent jaune citron en milieu acide même faible (acide acétique); ces changements de couleur correspondent à des changements de structures, qui ont été précisés par une étude spectrale.

Ainsi que cela a été constaté par LEWIS et CALVIN (8), et JONES (9), pour les spectres des amines aromatiques polynucléaires l'introduction d'un groupe amino sur le noyau provoque la disparition presque totale de la structure fine caractéristique de l'hydrocarbure, accompagnée d'un effet bathochrome considérable. Ceci est attribué à l'effet de conjugaison de la fonction amine libre avec le système aromatique.

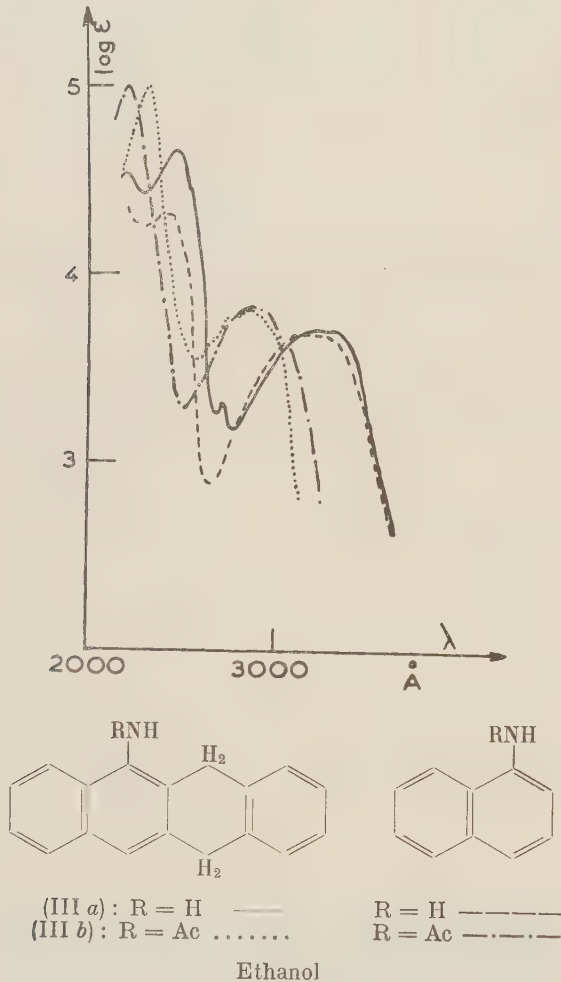
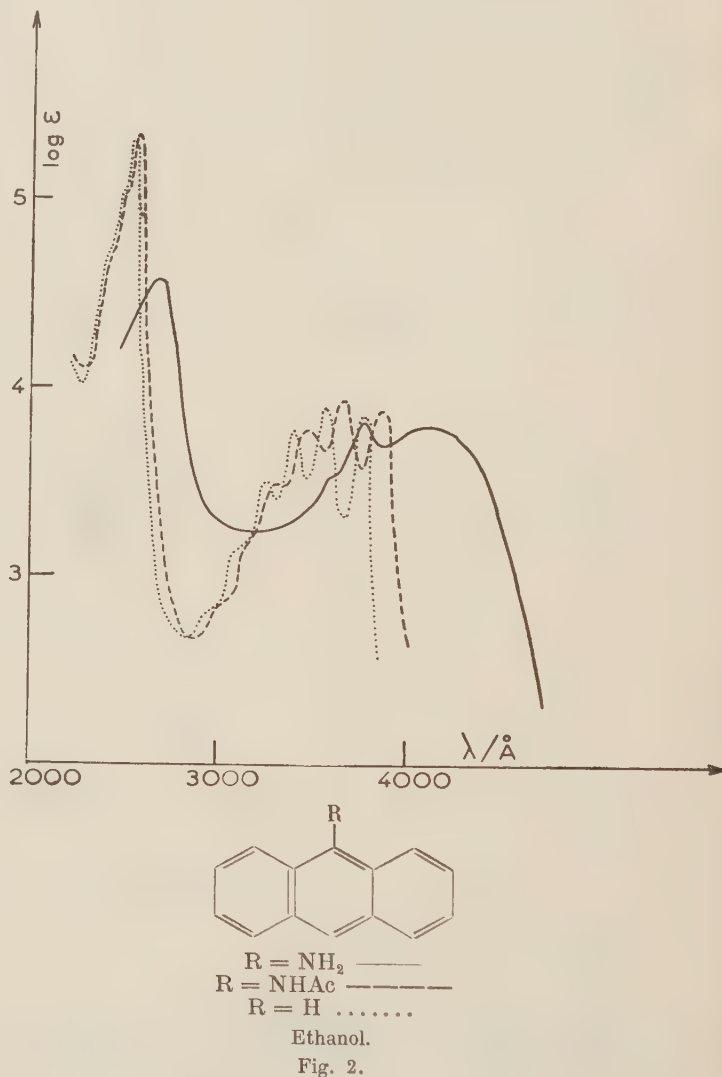


Fig. 1.

A titre de comparaison on a enregistré le spectre de l' amino-9 anthracène, déjà publié par CRAIG et SHORT (10). Par rapport à l'anthracène, on voit que, dans le spectre du dérivé mésoaminé, une partie de la structure fine a disparu et l'on constate l'apparition d'une large bande vers les grandes longueurs d'ondes (fig. 2). En revanche l'acétylation à l'azote supprime la perturbation par suite du blocage de l'aminogène et rétablit la structure fine; le spectre de l'acétylamino-9 anthracène est en effet identique à celui de l'anthracène simple, mis à part par le léger glissement

bathochrome causé par l'effet de substitution (fig. 2). Les mêmes caractéristiques se retrouvent dans les spectres de l' amino-9 naphtacène (V a), de son dérivé N-acétylé et du naphtacène. On remarque pour la base libre (V a) l'escamotage d'une partie de la structure fine naphtacénique et un fort déplacement bathochrome avec l'apparition d'une grande bande dans le visible responsable en particulier de la forte coloration rouge-violet (fig. 3). Quant au dérivé N-acétylé son spectre a le profil des corps à structure naphtacénique vraie: il est très semblable au spectre du naphtacène (fig. 3).

En conséquence, l' amino-9 naphtacène possède bien la



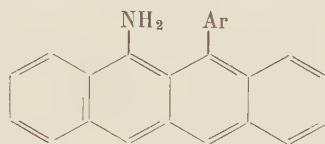
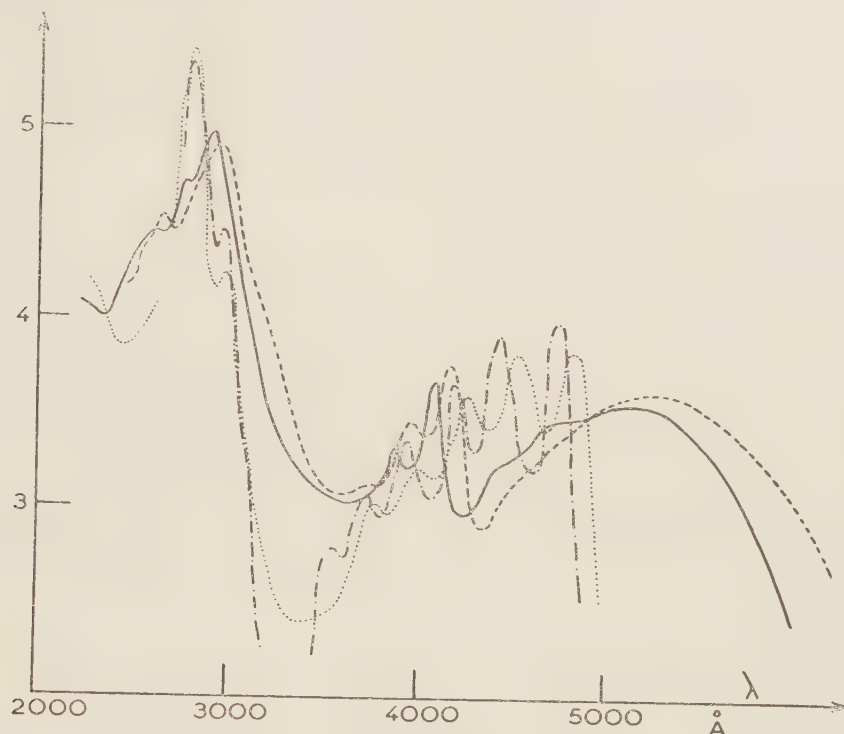
structure amino-aromatique (V a) la puissante action chromophorique du groupe amino excluant la forme imino-dihydroaromatique (VI a) tautomère.

Avec les sels de l' amino-9 naphtacène il n'en est plus de même. Les spectres de l' amino-9 naphtacène et de son chlorhydrate, pris dans l'acide acétique, sont identiques mais ils sont totalement différents de celui de l'amine en solvant neutre (alcool). D'autre part, le spectre enregistré dans l'alcool chlorhydrique de 2 N (fig. 4) est presque identique à celui de l'amine et de son chlorhydrate en solution acétique. Ceci montre que l'amine (V a) est entièrement salifiée, aussi bien par l'acide acétique que par l'acide chlorhydrique.

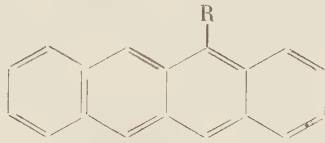
La forte action hypsochrome et l'allure du spectre après salification exclut l'hypothèse d'un sel ammonium aromatique (VII *a*) mais impose une structure immonium dihydronaphtacénique (VIII *a*). Les spectres ressemblent beaucoup, en effet, à celui de l'imine de la diphenyl-10, 12 hydroxy-10 naphtacénone-9 (XIII) et de son sel chlorhydrique (fig. 4) corps décrits plus loin et qui ont obligatoirement la structure immonium dihydronaphtacénique.

en naphtacénequinone-9,10 (X *a*) anciennement connue. Cette autoxydation se rattache à celle d'autres méthylènes en 10 et se ferait vraisemblablement à partir de VI, tautomère de V, par l'intermédiaire d'un hydroperoxyde très peu stable (XI) conformément à ce qui a été trouvé par RICAUDY et IZORER (11) en série anthracénique.

L'imine de la naphtacénequinone (IX *a*) a bien une structure naphtacénequinonique d'après son spectre (fig. 5)



(V *a*): Ar = H ———
(V *b*): Ar = C₆H₅ - - - - -



R = NHAc - - - - -
R = H
Ethanol

Fig. 3.

Cette tautométrie provoquée par salification d'une amine aromatique est assez particulière et assez peu connue.

Elle est à rapprocher d'une observation de BUCOURT (1) relative au passage par salification de l'amino-9 naphtacénone-12 (I *c*) à l'imino-9 hydroxy-12 dihydro-9,10 naphtacène (I *b*).

Il a déjà été signalé plus haut que l'amino-9 naphtacène (V *a*) est altérable à l'air, même à l'état cristallisé. En solution l'autoxydation est accentuée, surtout par agitation en présence d'air, et elle permet d'aboutir à l'imine-9 de la naphtacénequinone-9,10 (IX *a*).

Ce corps se transforme facilement par hydrolyse acide

très analogue à celui de la naphtacénequinone (X *a*) elle-même, mis à part le léger déplacement hypsochrome dû au remplacement du carbonyle par le groupement imine.

Après l'étude de l'action de l'hydrure double de lithium et d'aluminium sur les deux tautomères de l'amino-9 hydroxy-12 naphtacène (I *b* et I *c*), la réaction du phényllithium et du bromure de phénylmagnésium a été envisagée.

Le tautomère jaune de structure aminocétonique (I *c*) traité par le phényllithium à froid et en atmosphère inerte n'a conduit à aucun composé défini et l'on n'isole que des poudres amorphes, fortement colorées.

En revanche, la même opération effectuée avec le bromure

cénequinone-9,10 (IX *b*) qui s'obtient, comme le dérivé non phényle (IX *a*), par autoxydation des solutions de la base libre (V *b*), s'hydrolyse par les acides en phényl-12 naphhtacénequinone-9,10 (X *b*) déjà préparée par une autre voie (1). Celle-ci peut d'ailleurs encore se former en traitant en milieu acide l'amine (V *b*) par des agents oxydants tels que le chlorure ferrique ou le bichromate de potassium.

Les dérivés amino-9 naphhtacéniques phényles en 12, présentent une grande analogie de propriétés avec les dérivés amino-9 naphhtacéniques simples. De plus, leurs spectres d'absorption sont très voisins de ceux des dérivés non phényles correspondants, si l'on tient compte du déplacement bathochrome du phényle en méso, déplacement habituellement constaté en série anthracénique et naphhtacénique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Amino-9 naphhtacénequinone-11, 12 (IV).

On dissout 0,036 g d'aminonaphhtacéne-12 (Ic) dans 3 cm³ d'acétone et on ajoute à cette solution 0,5 cm³ d'une solution de potasse méthylique à 10 %. On y fait barboter un courant d'air pendant 1/2 h ce qui fait passer la couleur du rouge foncé au vert noir puis au rouge. On verse dans l'eau acidulée. Le précipité brun foncé est repris par 1 cm³ de benzène bouillant. On sépare un insoluble orangé, très peu soluble. Après repos d'une nuit l'aminonaphhtacénequinone précipite de la solution benzénique. Quantité obtenue 0,004 g (Rdt = 11 %), aiguilles brun-rouge (xylène), $F_{\text{inst}} = 272-273^\circ$. L'insoluble dans le benzène (0,022 g) (Rdt = 58 %), poudre orange, $F_{\text{inst}} = 317-318^\circ$ serait un produit de doublement déjà signalé.

Ni la quinone, ni le produit de doublement ne donnent en mélange avec les échantillons de référence, $F_{\text{inst}} = 273-274^\circ$ (2) (*) et $F_{\text{inst}} = 316-317^\circ$ (1) une dépression des points de fusion.

Amino-9 dihydro-11, 12 naphhtacéne C₁₈H₁₅N (IIIa).

Dans une solution de 0,5 g d'aminonaphhtacéne-12 (Ic) dans 100 cm³ d'éther anhydre on ajoute 0,7 g de LiAlH₄ solide en 15 mn en agitant sous atmosphère d'azote. La liqueur, d'abord limpide et colorée en orange clair, se trouble et devient bleu-noir. On agite encore 1 h à la température ordinaire. Le mélange réactionnel est hydrolysé avec précautions par addition goutte à goutte d'un mélange de 7 cm³ d'alcool contenant 10 % d'eau. On sépare la solution organique jaune clair à faible fluorescence bleu-violet du résidu minéral granuleux, lequel est abondamment lavé à l'alcool et à l'éther. Le filtrat est lavé 3 fois à l'eau et concentré jusqu'au début de cristallisation. Quantité obtenue 0,4 g (Rdt = 85 %). On recristallise dans l'alcool propylique en présence d'un peu de noir décolorant. Paillettes incolores: $F_{\text{inst}} = 173-174^\circ$.

Analyse:

Calc. %:	C 88,12	H 6,16	N 5,70	Hmob. 0,41
Tr. :	87,8	6,3	5,7	0,4.

Spectre UV et visible déterminé dans l'alcool au spectrophotomètre enregistreur Cary (conc. $2,36 \times 10^{-4}$) log. $\epsilon = 4,65$ (2 440 Å) 3,32 (2 700 Å) 3,72 (3 220 Å) 3,72 (3 310 Å) (fig. 1).

Des liqueurs-mères rouge-brun on isole, à côté de résines, soit par évaporation à sec, soit par chromatographie sur alumine 2 à 3 % d'aminonaphhtacénequinone-11, 12 (IV) (2), $F_{\text{inst}} = 273-274^\circ$.

Dérivé N-acétylé C₂₀H₁₇NO. (III b).

On acétyle 0,22 g d'aminodihydronaphhtacéne (III a) dissous dans 12 cm³ d'éther par 2 cm³ d'anhydride acétique et l'on chauffe 20 mn au reflux. Après refroidissement le dérivé acétylé se dépose; il est essoré et lavé à l'éther. Quantité obtenue: 0,25 g (Rdt = 80 %).

On recristallise dans le minimum du mélange alcool propylique

(*) L'échantillon de référence nous a été fourni par M. MARS-CHALK que nous remercions vivement.

et toluène (1 : 1). Aiguilles feutrées incolores, $F_{\text{inst}} = 245-246^\circ$. Corps très peu soluble à froid dans les solvants usuels.

Analyse:

Calc. %:	C 83,59	H 5,96	N 4,87
Tr. :	83,8	6,0	5,0

Spectre UV et visible déterminé dans l'alcool au spectrophotomètre enregistreur Cary (conc. $1,58 \times 10^{-4}$) log. $\epsilon = 4,99$ (2 310 Å) 3,78 (2 710 Å) 3,81 (2 840 Å) (fig. 1).

Amino-9 naphhtacéne (Va) et imino-9 dihydro-9, 10 naphhtacéne C₁₈H₁₃N (VIa).

On broie ensemble 0,154 g d'aminodihydronaphhtacéne (III a) et 0,022 g de soufre en fleur (quantité théorique) dans un tube, où l'on fait le vide (1-2 mm Hg). On chauffe à 120° et monte progressivement (20 mn) la température jusqu'à 145-150°, température à laquelle toute la masse réactionnelle est fondue (couleur violet-noir). On maintient à cette température jusqu'à ce que le dégagement gazeux soit terminé et que la masse fondue se soit resolidifiée (15 à 20 mn). On chauffe ensuite lentement (20 mn) jusqu'à 200° et pratique une sublimation fractionnée sous vide. On obtient les fractions suivantes: 150 à 175° (10 à 15 mn de chauffage): cristaux jaunâtres: 0,007 g, $F_{\text{inst}} = 130^\circ$ soufre et un peu de produit initial; 175 à 205° (10 à 15 mn de chauffage): cristaux violacés 0,007 g, $F_{\text{inst}} = 216-220^\circ$ (aminonaphhtacéne impur); 205 à 215° (4 à 5 h de chauffage): grandes aiguilles violettes (Rdt = 66 %), $F_{\text{inst}} = 261-262^\circ$, il reste 35 mg de produit noir, lequel après une seconde sublimation sous vide donne encore 6 mg d'amine. On purifie l'aminonaphhtacéne par une nouvelle sublimation sous vide (1-2 mm Hg) à 215°. Cristaux pourpres, $F_{\text{inst}} = 262-263^\circ$, très sensibles à l'air, qui doivent être conservés sous vide. Cette purification est préférable à toute purification par cristallisation sous vide.

Le corps est soluble dans le benzène et le chloroforme à froid, peu soluble dans l'éther et l'alcool. Ses solutions rouge-violet ne sont pas stables à l'air et se décolorent plus ou moins rapidement suivant le solvant pour donner la monoimine de la naphhtacéne quinone (IX a). Dans l'acide acétique l'amine se dissout avec production d'une solution de couleur jaune citron, due à la tautomérisation par salification en la forme imino-dihydronaphhtacénique.

Analyse:

Calc. %:	C 88,85	H 5,38	N 5,75
Tr. :	89,3	5,5	5,8.

Spectre UV et visible déterminé au spectrophotomètre enregistreur Cary: a) dans l'alcool (conc. $2,81 \times 10^{-5}$ (amino 9 naphhtacéne) log $\epsilon = 4,99$ (2 900 Å) 3,31 (3 870 Å) 3,25 (3 950 Å) 3,67 (4 080 Å) 3,22 (4 440 Å) 3,47 (4 700 Å) 3,57 (5 100 Å), (fig. 3).

b) dans l'acide acétique (acétate de la forme imino-9 dihydro-9,10 naphhtacénique tautomère (conc. $1,93 \times 10^{-4}$): 4,36 (2 735 Å) 3,99 (3 165 Å) 3,50 (4 020 Å).

Chlorhydrate de l'imino-9 dihydro-9,10 naphhtacéne C₁₈H₁₄NCl (VIII a).

On dissout 0,053 g d'aminonaphhtacéne (V a) fraîchement sublimé dans un mélange de 10 cm³ de benzène et 10 cm³ d'éther anhydre et on précipite le chlorhydrate par le gaz chlorhydrique sec. Le produit est lavé à l'éther anhydre. Quantité obtenue: 0,055 g (Rdt = 90 %). $F_{\text{inst}} = 220^\circ$ (déc.). Le produit est sensible à l'humidité. À l'air il perd lentement HCl en se résinifiant. À la chaleur il se dissocie vers 180° sans fondre en donnant l'amine initiale très impure. Le sel est soluble dans l'acide acétique et l'alcool.

Analyse:

Calc. %:	HCl 13,03	Tr. 12,2	(titrage acidimétrique).
----------	-----------	----------	--------------------------

Spectre UV et visible déterminé au spectrophotomètre enregistreur Cary: a) dans l'alcool chlorhydrique 2 N (conc. $1,01 \times 10^{-4}$) log $\epsilon = 4,33$ (2 760 Å) 4,21 (2 940 Å) 4,07 (3 380 Å) 3,46 (3 980 Å) (fig. 4); b) dans l'acide acétique (conc. $1,75 \times 10^{-4}$): log $\epsilon = 4,32$ (1 740 Å) 4,00 (3 190 Å) 3,52 (4 400 Å).

Dérivé N-acétyl de la forme amino-9 naphtacénique $C_{20}H_{15}NO$.

a) Par déshydrogénation de l'acétylamino-9 dihydro-11,12 naphtacène. — On mélange intimement 0,15 g du corps hydrogéné (III b) avec 18 mg de soufre en fleur (quantité théorique). On chauffe sous vide (0,01 mm Hg) le mélange à 155° (fusion) puis on élève la température lentement 200-205° et on l'y maintient pendant 7 h. Quantité de produit sublimé obtenue: 0,103 g. (Rdt = 65 %).

Aiguilles jaune-orange (alcool propylique), $F_{inst} = 279-280^\circ$. Corps très peu soluble dans les solvants usuels même à chaud. Les solutions sont fluorescentes en vert.

Analyse:

Calc. %: C 84,15 H 5,29 N 4,90
Tr. : 84,1 5,6 5,0.

Spectre UV et visible déterminé dans l'alcool au spectrophotomètre enregistreur Cary (conc. $1,1 \times 10^{-4}$): $\log \epsilon = 5,42$ (2 760 Å) 4,25 (2 960 Å) 3,03 (3 750 Å) 3,33 (3 970 Å) 3,62 (4 230 Å) 3,86 (4 500 Å) 3,88 (4 800 Å) (fig. 3).

b) Par acétylation de l' amino-9 naphtacène. — Une solution de 0,02 g d'aminonaphtacène (V a) dans 2 cm³ de benzène est additionnée de 0,5 cm³ d'anhydride acétique puis chauffée pendant 20 mn au reflux. La liqueur orange fluorescente, est versée dans une solution saturée de bicarbonate de sodium et agitée pendant 20 mn. Après concentration de la solution benzénique le dérivé acétylé cristallise, souillé par un corps jaune pâle. Quantité obtenue 0,018 g.

Par sublimation fractionnée sous 14 mm/Hg à 270-280° on obtient 0,011 g (Rdt = 45 %) d'acétylamino-9 naphtacène et 0,004 g (Rdt = 16 %) de naphtacéquinone, $F_{inst} = 288-289^\circ$. Le dérivé acétylé est recristallisé dans le benzène. Aiguilles oranges $F_{inst} = 279-280^\circ$ ne donnant pas de dépression de PF en mélange avec le produit obtenu ci-dessus.

Imino-9 céto-10 dihydro-9, 10 naphtacène $C_{18}H_{11}NO$ (IXa).

On dissout 0,07 g d'aminonaphtacène (V a) fraîchement sublimé dans 50 cm³ d'un mélange à parties égales de benzène et d'éther et fait barboter de l'air pendant 25 mn dans la solution. Celle-ci passe du rouge-violet au brun-clair. Après concentration du solvant le produit cristallise en aiguilles jaunes, qui sont lavées à l'éther. Quantité obtenue: 0,057 g (Rdt = 75 %). La purification est faite dans le benzène en présence de noir décolorant $F_{inst} = 236-237^\circ$. La quinonemonoimine est peu soluble à froid dans les solvants; elle se décolore en bleu vert avec les alcalis alcooliques en présence d'hydrosulfite de sodium. L'ébullition dans l'acide acétique donne quantitativement la naphtacéquinone-9,10 $F_{inst} = 288-289^\circ$.

Analyse:

Calc. %: C 84,02 H 4,30 N 5,44
Tr. : 84,2 4,5 5,5.

Spectre UV visible déterminé dans l'alcool au spectrophotomètre enregistreur Cary (conc. $3,14 \times 10^{-4}$): $\log \epsilon = 4,75$ (2 390 Å) 4,52 (2 740 Å) 4,42 (2 920 Å) 3,61 (3 870 Å) (fig. 5).

Amino-9 hydroxy-12 dihydro-11, 12 phényl-12 naphtacène $C_{24}H_{19}NO$ (XII).

On prépare une solution de bromure de phénylmagnésium à partir de 0,45 g de magnésium et 13 cm³ de bromobenzène dans 15 cm³ d'éther anhydre. On ajoute dans cette solution sous atmosphère d'azote, goutte à goutte, en l'espace de 40 à 45 mn, 30 cm³ d'une solution benzénique de 0,53 g d' amino-9 naphtacénone-12 (I c) contenant 4 à 5 mg d'hydroquinone comme stabilisant, puis le mélange est chauffé pendant 10 mn au léger reflux. On hydrolyse par une solution glacée à 10 % de chlorure d'ammonium. Après extraction à l'éther l'extract étheré additionné de méthanol donne un dépôt d' amino-9 hydroxy-12 dihydro-11,12 phényl-12 naphtacène après amorçage. Quantité obtenue: 0,52 g (Rdt = 75 %). Bâtonnets incolores (2-p-cyclohexane + 1 p. de benzène) $F_{inst} = 171-172^\circ$ (décomposition).

Corps peu soluble à froid dans les alcools et le cyclohexane, mais soluble dans l'éther et le benzène.

Analyse:

Calc. %: C 85,42 H 5,67 N 4,15
Tr. : 85,4 5,8 4,3.

Des liqueurs mères fortement colorées et assez résineuses on isole 1 à 5 % d'un corps rouge-carmin de constitution inconnue: aiguilles (décaline) $F_{inst} = 368-369^\circ$.

Amino-9 phényl-12 naphtacène (Vb) et imino-9 dihydro-9, 10 phényl-12 naphtacène $C_{24}H_{17}$ (VIb).

La préparation se fait par l'intermédiaire du chlorhydrate de la forme imine, tautomère (VIII b) qui est obtenu de la manière suivante:

Chlorhydrate de l'imino-9 dihydro-9,10 phényl-12 naphtacène $C_{24}H_{18}NCl$. (VIII b)

On dissout 0,71 g d' amino-9 hydroxy-12 dihydro-11,12 phényl-12 naphtacène (XII) dans 10 cm³ d'acide acétique puis on ajoute 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange réactionnel, devenu rouge pourpre, est chauffé pendant 1/4 d'heure à 80°, jusqu'à ce que la couleur devienne orange clair. En ajoutant de l'éther à la solution froide le chlorhydrate de l'imino-9 phényl-12 naphtacène cristallise par amorçage en belles écailles jaune citron, qui sont, lavées à l'éther. Quantité obtenue: 0,735 g, (Rdt = quant.), $F_{inst} = 205-207^\circ$ (déc.). Le sel est peu soluble dans l'éther, l'acétone et le benzène, mais il est soluble dans l'alcool et l'acide acétique. Il se dissocie à 150°, sans fondre, ou à l'ébullition dans le benzène en donnant l'amine libre. Il est hydrolysable par l'eau. Toutefois l'amine amorphe obtenue par ces procédés est difficilement purifiable; il vaut mieux traiter le chlorhydrate par la potasse méthylique (voir ci-dessous).

Analyse:

Calc. %: N 3,93 HCl 10,29
Tr. : 3,9 10,4 (titrage acidimétrique).

Spectre UV et visible déterminé au spectrophotomètre enregistreur Cary. a) dans l'alcool chlorhydrique 2 N (conc. $4,06 \times 10^{-4}$): $\log \epsilon = 4,45$ (2 290 Å) 4,30 (2 760 Å) 4,02 (3 400 Å) 5,46 (4 120 Å) (fig. 4). b) dans AcOH (conc. $2,77 \times 10^{-4}$): $\log \epsilon = 4,38$ (2 760 Å) 3,98 (3 360 Å) 3,66 (4 180 Å).

Amino-9 phényl-12 naphtacène (Vb).

On dissout 0,3 g de chlorhydrate dans 3 cm³ d'alcool éthylique puis la solution jaune, faiblement fluorescente en vert, est chauffée à 70-80° et additionnée de 1,5 cm³ de potasse méthylique à 10 %. On laisse à cette température pendant 3 mn. La solution colorée en violet pourpre dépose des cristaux losangiques pourpres. Après un refroidissement rapide les cristaux sont séparés et lavés au méthanol puis à l'éther. Quantité obtenue: 0,225 g, $F_{inst} = 220^\circ$. Ce produit contient environ 10 % de KCl (Rdt = 66 à 70 %). L'amine en solution s'altère très vite à l'air. On peut la recristalliser avec de très mauvais rendements dans l'alcool propylique (Rdt = 10 %) ou la précipiter de sa solution chloroformique à très basse température par le méthanol. Losanges pourpres $F_{inst} = 228-229^\circ$ (Rdt = 25 %), sublimables avec décomposition. Ce corps est très soluble dans le benzène, le chloroforme, peu soluble dans l'éther et l'alcool. Ses solutions rouge-violet se décolorent au contact de l'air plus ou moins rapidement selon le solvant utilisé. Dans l'acide acétique l'amine est très soluble et donne une solution de couleur jaune citron faiblement fluorescente en vert, ce qui indique que l'on a un sel de la forme imino-9 dihydro-9,10 phényl-12 naphtacénique (VII b) tautomère. En raison de la difficulté de séparer l'aminophényl-12 naphtacène des résidus minéraux et en raison de la sensibilité extrême de ses solutions vis-à-vis de l'air, le produit n'a pas été analysé. Seul le spectre d'absorption a été pris.

Spectre UV et visible déterminé au spectrophotomètre enregistreur Cary. a) dans l'alcool (amino-9 phényl-12 naphtacène) (conc. $3,55 \times 10^{-4}$): $\log \epsilon = 4,54$ (2 640 Å) 4,94 (2 920 Å) 3,46

(3 954 Å) 3,77 (4 180 Å) 3,62 (5 270 Å) (fig. 3). *b*) dans l'acide acétique (acétate de l'imino-9 phényl-12 dihydro-9,10 naphtacène (conc. $2,03 \times 10^{-3}$: 4,35 (2 760 Å) 4,00 (3 280 Å) 3,58 (4 180 Å).

Dérivé N-acétylé de la forme amino-9 naphtacénénique $C_{26}H_{19}NO$.

a) *Par acétylation de l' amino-9 phényl-12 naphtacène (Vb)*. — On chauffe, 10 mn au reflux, 0,023 g d'amine dissous dans 5 cm³ de benzène et 0,5 cm³ de chlorure d'acétyle ou d'anhydride acétique. On évapore le solvant puis l'on ajoute de l'éther; le dérivé acétylé précipite. Quantité obtenue: 0,018 g (Rdt = 72 %). Aiguilles jaune-orange (benzène), $F_{inst} = 253-254^{\circ}$.

b) *Par acétylation du chlorhydrate de l'imino-9 dihydro-9,10 phényl-12 naphtacène (VIII b)*. — On chauffe pendant 1/4 d'heure au reflux une suspension de 0,01 g de chlorhydrate dans 2 cm³ de benzène en présence de 0,5 cm³ d'anhydride acétique. On dilue avec un peu de benzène, on lave avec une solution de bicarbonate de sodium. Après concentration le dérivé acétylé précipite. Quantité obtenue 0,006 g (Rdt = 60 %), $F_{inst} = 252-253^{\circ}$.

c) *Par acétylation et déshydratation de l' amino-9 hydroxy-12 dihydro-11,12 phényl-12 naphtacène (XII)*. — On ajoute 1 cm³ de chlorure d'acétyle dans 10 cm³ d'une solution benzénique de 0,13 g de dérivé aminohydroxylé puis l'on chauffe 1/2 heure au reflux; après traitement par l'eau puis extraction au benzène, neutralisation et concentration le dérivé acétylé cristallise. Quantité obtenue: 0,1 g (Rdt = 70 %). Aiguilles orange (alcool propylique) $F_{inst} = 254-255^{\circ}$.

Le produit est peu soluble à froid dans les solvants usuels. Les solutions sont jaunes à fluorescence verte.

Analyse:

Calc. %: C 86,40 H 5,29 N 3,87

Tr. : 86,5 5,2 3,7.

Spectre UV et visible déterminé dans l'alcool au spectrophotomètre enregistreur Cary (conc. $2,23 \times 10^{-4}$): $\log \epsilon = 5,21$ (2 810 Å) 3,40 (4 090 Å) 3,57 (4 340 Å) 3,78 (4 600 Å) 3,77 (4 900 Å) (fig. 4).

Phényl-12 naphtacénone-9.

On hydrolyse en tube scellé sous vide par chauffage d'une heure à 140-150° 0,025 g d'aminophénylnaphtacène ou plutôt de sa forme imine dissoute dans 3 cm³ d'acide chlorhydrique aqueux à 15 %. Il se dépose des cristaux jaune pâle qu'on cristallise dans l'éther. Quantité obtenue: 0,016 g (Rdt = 64 %). Prismes jaunes pâles (benzène + cyclohexane) présentant deux points de fusion, $F_{inst} = 187-188^{\circ}$ et $F_{inst} = 202-203^{\circ}$, déjà signalés antérieurement (12) et ne donnant aucune dépression en mélange avec un échantillon de référence ($F_{inst} = 189-190^{\circ}$ et $F_{inst} = 202-203^{\circ}$).

Imino-9 céto-10 dihydro-9,10 phényl-12 naphtacène $C_{24}H_{19}NO$ (IX b).

Dans une solution de 0,25 g d'aminophénylnaphtacène (V b) dans 70 cm³ d'un mélange à parties égales de benzène et d'éther,

on fait barboter un courant d'air pendant 1/2 heure jusqu'à ce que la solution rouge-violet soit devenue jaune clair. Après repos d'une nuit il se dépose des cristaux jaunes assez purs de phénylnaphtacènequinone-imine. Quantité obtenue: 0,18 g (Rdt = 76 %).

Aiguilles jaunes (toluène). $F_{inst} = 290-291^{\circ}$.

Le produit est très peu soluble dans les solvants usuels à froid, à part l'acide acétique (solution jaune vif); il se colore en bleu-vert en milieu alcoolique alcalin en présence d'hydrosulfite de sodium.

Analyse:

Calc. %: C 86,46 H 4,53 N 4,20

Tr. : 86,2 4,6 4,1.

Spectre UV et visible déterminé dans l'alcool au spectrophotomètre enregistreur Cary (conc. $3,11 \times 10^{-4}$): $\log \epsilon = 4,73$ (2 420 Å), 4,45 (2 810 Å) 3,65 (3 830 Å) (fig. 5).

Phényl-12 naphtacènequinone-9, 10 (Xb).

a) *Par hydrolyse de l'imine en 9 (IX b)*. — On chauffe 1/2 heure au reflux 2 cm³ d'une solution acétique contenant 0,13 g de l'imine de la naphtacènequinone (voir ci-dessus) et deux gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Après refroidissement la phénylnaphtacènequinone cristallise et est lavée à l'éther. Quantité obtenue: 0,13 g (Rdt = quant.) $F_{inst} 282-283^{\circ}$. Pas de dépression du PF du mélange avec le produit déjà obtenu (1), $F_{inst} = 283-284^{\circ}$.

b) *Par oxydation de l'aminophénylnaphtacène (V b)*. — On chauffe 20 mn à 100-105° une solution de 0,015 g d'amine dans 1 cm³ d'acide acétique (tautomère iminé) avec 0,03 g de bichromate de potassium pulvérisé et une quantité très faible de H_2SO_4 conc. Il se dépose des cristaux jaunes. On dilue par l'eau et recristallise le précipité dans l'acide acétique. Quantité obtenue: 0,009 g. (Rdt = 60 %), $F_{inst} = 283-284^{\circ}$.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) R. BUCOURT, *Thèse*, juin 1954.
- (2) C. MARSCHALK et C. STUMM, *Bull. Soc. chim.*, 1948 (5), 15, 418.
- (3) H. WALDMANN et G. POLAK, *J. prakt. chem.*, 1938, 150, 113.
- (4) H. WALDMANN et H. MATHIOWETZ, *Ber.*, 1931, 64, 1713.
- (5) H. WALDMANN, *J. prakt. chem.*, 1930, 127, 201.
- (6) H. WALDMANN et K.G. HINDENBURG, *J. prakt. chem.*, 1940, 156, 157.
- (7) M. HIRSHBERG et N. JONES, *Canad. J. Research.*, 1949, 27, 437.
- (8) G.N. LEWIS et J. BIGELEISEN, *J. amer. chem. Soc.*, 1943, 65, 520, 2102, 2407.
- (9) N. JONES, *J. amer. chem. Soc.*, 1945, 67, 2127; *Chem. Reviews*, 1947, 41, 353.
- (10) D.P. CRAIG et L.N. SHORT, *J. chem. Soc.*, 1945, 419.
- (11) J. RICAUDY et G. IZORET, *C.R.*, 1954, 238, 824.
- (12) Ch. DUFRASSE, A. ETIENNE et R. BUCOURT, *C.R.*, 1951, 233, 1401.

CHAPITRE III

Sur quelques dérivés de l'imine-9 de la phényl-12 naphtacènequinone-9,10 (*).

L'imine-9 de la phényl-12 naphtacènequinone-9,10 (I), obtenue comme indiqué précédemment (1), constitue une

matière première intéressante pour la préparation de corps naphtacéniques portant un reste hydrocarboné supplémentaire en position dia. Avec certains de ces corps substitués en dia on a la possibilité d'introduire ensuite un troisième substituant hydrocarboné en position peri par rapport au premier ou en antio par rapport au second.

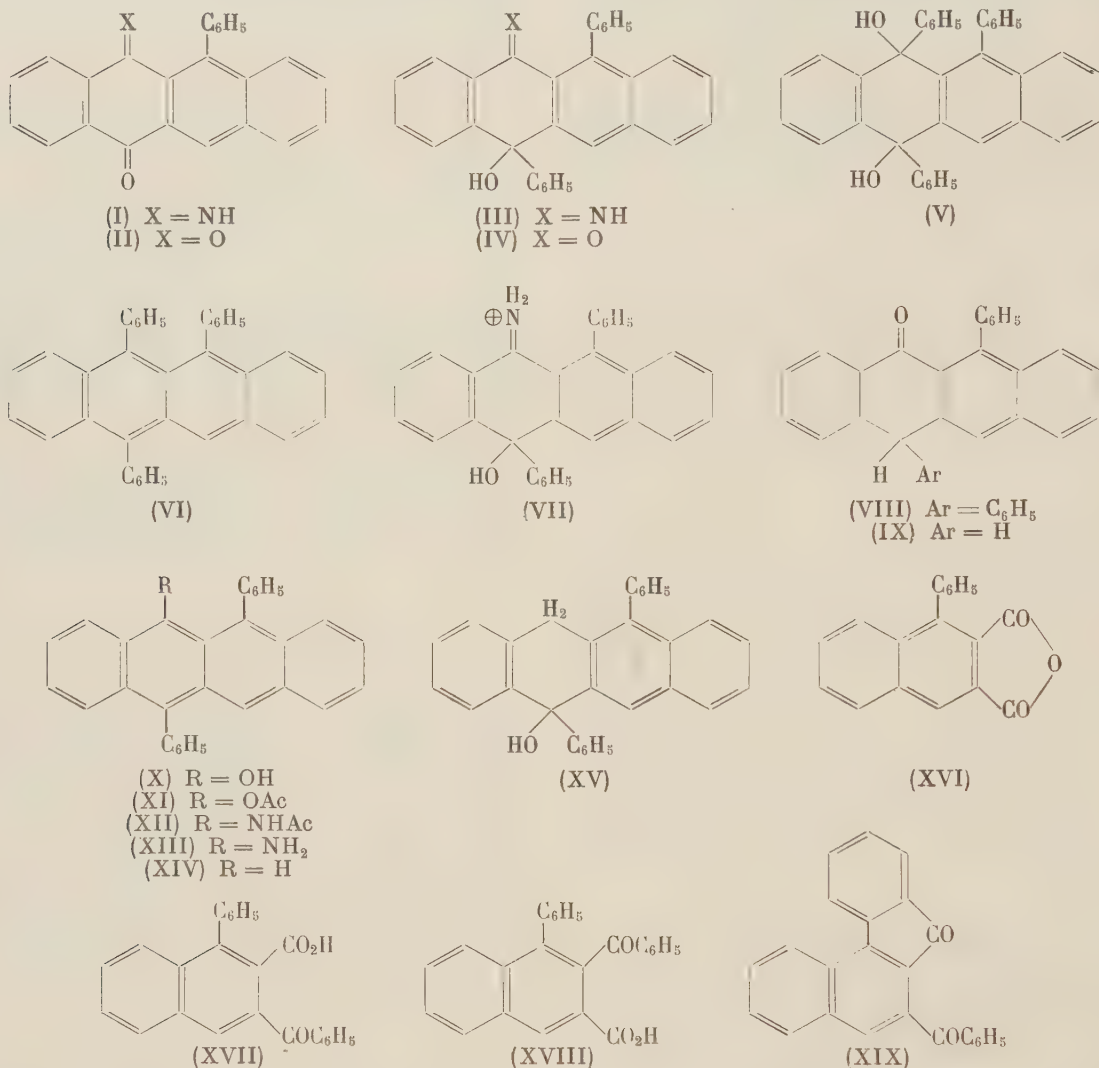
(*) Une partie des résultats a été publiée dans une note aux Comptes rendus de l'Académie des Sciences. B. RÜTIMEYER, *C.R.*, 1953, 237, 621.

On s'est limité ici à la fixation d'un substituant unique, le phényle, mais le procédé est applicable à l'insertion à volonté de substituants différents sur les mésosommes des corps naphtacéniques.

La méthode consiste à utiliser la différence de réactivité entre les fonctions cétone et imine vis-à-vis des organo-

nement préparée (2) (fig. 1). D'autre part, l'imine III donne une coloration jaune-citron par salification en solution acétique ou chlorhydrique. On a ici obligatoirement affaire au sel immonium VII présentant un spectre analogue à celui des sels de l'amino-9 phényl-12 naphtacène [voir (1)]

Il était permis de penser que l'imine III pourrait conduire



métalliques, la première étant attaquée tandis que la seconde reste inerte.

Ainsi, le phényllithium introduit un deuxième phényle sur l'imine de la phényl naphtacénone (I) et donne : l'imino-9 hydroxy-10 diphényl-10, 12 dihydro-9,10 naphtacène (III). Cette imine s'hydrolyse par les acides en hydroxy-10 diphényl-10, 12 naphtacénone-9 (IV). Le dérivé carbonyle ainsi obtenu se trouve ainsi apte à réagir avec un organométallique tel que le phényllithium ou le bromure de phénylmagnésium, pour former le quinol-triphényl (V) d'où l'on passe au triphénylnaphtacène (VI) par réduction.

Au cours de ces recherches un certain nombre de faits ont été constatés : ils sont indiqués ci-après.

L'imine III, à l'état solide et en solution neutre, possède la structure des corps naphtacéniques, comme l'indique son spectre d'absorption UV analogue à celui de son produit d'hydrolyse acide, l'hydroxy-diphényl-naphtacénone (IV) et la phényl-12 naphtacénone-9 (IX) ancien-

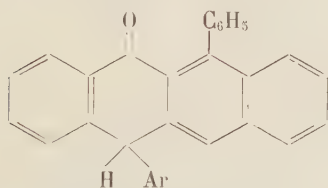
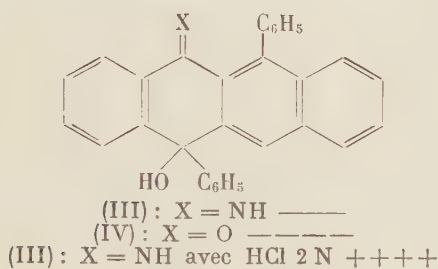
nement préparée (2) (fig. 1). Cette amine trop instable n'a cependant pu être obtenue. Ainsi la réduction avec l'iodure de potassium acétique donne un produit d'hydrolyse et de réduction : la diphényl-10, 12 naphtacénone-9 (VIII) qui peut aussi être préparée, dans les mêmes conditions, à partir de la diphénylhydroxynaphtacénone (IV). Cette naphtacénone existe sous trois formes cristallines bien distinctes qui peuvent être transformées l'une dans l'autre par recristallisation dans des solvants convenables. Les spectres des trois produits sont identiques et analogues à celui de la phényl-12 naphtacénone-9 (IX) (fig. 1).

En présence de pyridine la diphénylhydroxynaphtacénone (VIII) s'énolise en hydroxy-9 diphényl-10,12 naphtacène (X) avec production d'une coloration jaune orange intense accompagnée d'une fluorescence verte. Si l'on ajoute aux liqueurs pyridiniques de l'anhydride acétique, on obtient, après un court chauffage, l'acétoxy-9 diphényl-10, 12 naphtacène (XI), corps jaune-orange dont les solutions sont

fluorescentes; le spectre est caractéristique des corps naphtacéniques vrais (fig. 2). Dans la potasse méthyllique, l'énolisation de la diphenylnaphtacénone (VIII) s'accompagne de salification; les solutions obtenues, colorées en

l'acétylamino-9 diphenyl-10, 12 naphtacène (XII), lequel n'a pas pu être hydrolysé en l'amine correspondante (XIII).

On a pensé que celle-ci pourrait être obtenue par un réducteur doux non acide tel que l'amalgame d'aluminium. Or celui-ci donne l'hydroxy-10 dihydro-9, 10 diphenyl-10, 12 naphtacène (XV) dont le spectre est analogue à celui du

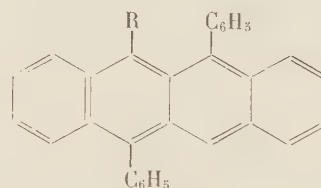
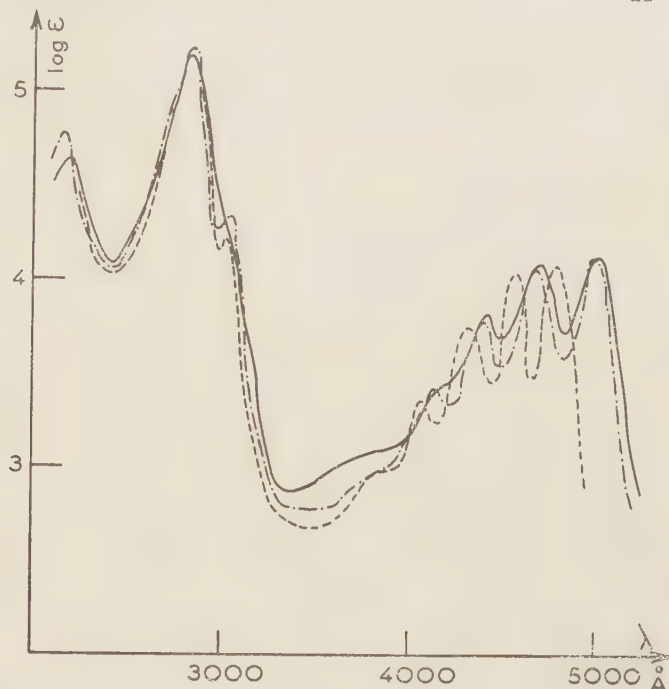


Ethanol

Fig. 1.

bleu foncé, sont assez rapidement altérables à l'air, comme c'est le cas avec la phényl-12 naphtacénone-9 (IX): le produit d'autoxydation n'a cependant pu être isolé.

D'autre part, si la réduction de l'imine III est effectuée avec de la poudre de zinc en milieu acétique on aboutit directement au diphenyl-10, 12 naphtacène (XIV) déjà connu (3). Dans ces réductions, en milieu acide, il y a hydrolyse du groupement imino avant sa réduction. Un blocage par acétylation suivi d'une réduction énergique (réduction acétylante par le zinc et l'anhydride acétique) fournit



Ethanol

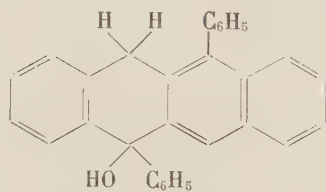
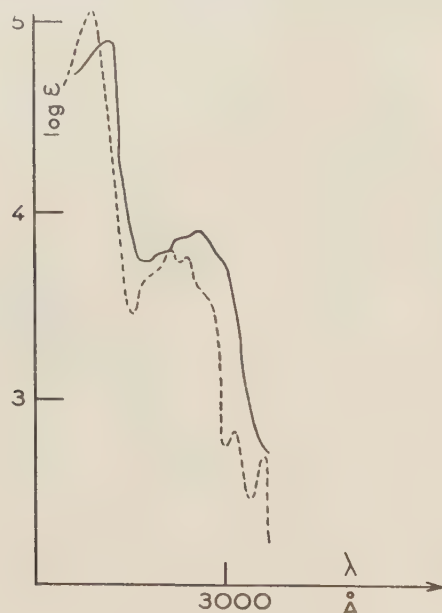
Fig. 2.

dihydro-9, 10 naphtacène (4) (fig. 3). Cet hydroxydihydro-naphtacène est sensible aux acides et à la chaleur, qui le déshydratent facilement en diphenyl-10, 12 naphtacène (XIV).

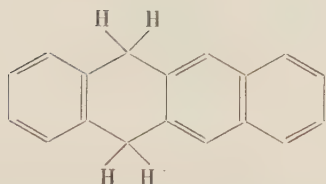
L'hydrogénation catalytique, en présence de nickel Raney, de l'imine III est sans action à froid. Il en est de même de l'hydruure double de lithium et d'aluminium. Quant au sodium dans l'alcool le résultat est encore négatif.

On a déjà signalé que par hydrolyse acide de l'imino-9 hydroxy-10 diphenyl-10, 12 naphtacénone-9 (III) on obtient la naphtacénone correspondante IV. BERGMANN (5), attribue, sous toute réserves, la même structure à un composé incolore fondant à 248°, obtenu par phénylation incomplète d'un corps considéré par lui comme étant la phényl-12 naphtacènequinone-9,10, (II) fondant à 215°. Les constantes de l'hydroxy-10 diphenyl-10, 12 naphtacénone-9 (IV) ($F_{\text{inst.}} = 234^\circ$) et de la phényl-12 naphtacènequinone-9,10 ($F_{\text{inst.}} = 284^\circ$) obtenues par deux voies différentes ne correspondent pas avec celles publiées par E. BERGMANN (5). D'autre part, la monophénylation de la quinone II en la naphtacénone IV n'a pas lieu même avec

des quantités limitées de phényllithium ou de bromure de phénylmagnésium : elle n'a jamais abouti qu'au quinol V, le dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 triphényl-9, 10, 12 naphtacène et non au corps monophénylé IV. Ce quinol, obtenu également par phénylation de l'hydroxynaphtacénone IV,



(XV) —



Ethanol

Fig. 3.

se réduit facilement par le trichlorure de titane en triphényl-9, 10, 12 naphtacène (VI), anciennement préparé par une autre voie par Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHÉ (6).

La structure du corps considéré par BERGMANN comme étant la phényl-12 naphtacénone-9, 10 (II), semble donc douteuse et l'on peut donner une autre interprétation des résultats publiés.

Pour obtenir la quinone supposée, l'auteur fait réagir le bromure de phénylmagnésium sur l'anhydride phényl-I naphtoïque-2,3 (XVII), qui donnerait le mélange des céto-acides XVII et XVIII dans lequel, d'après des considérations stériques, le premier se ferait en prépondérance. Le mélange de ces acides, soumis à la cyclisation par l'acide

sulfurique, pourrait conduire effectivement à la phényl-naphtacénonequinone (II), mais tout aussi bien à la benzoyl-benzofluorénone (XIX) par cyclisation du carbonyle de la fonction acide sur le phényle voisin. Il y a de grandes chances pour que cette dernière se fasse en prépondérance, si l'on tient compte des résultats obtenus par BERTIN (7) avec un produit analogue, l'acide diphenyl-1,4 α -naphtoyl-2 naphtoïque-3 pour lequel la cyclisation par les acides forts donne la phényl-2 α -naphtoyl-2 benzo-3,4 fluorénone-9, et non pas la diphenyl-9,10 benzo-1,2 naphtacénonequinone-11, 12.

Dans le cas de l'acide phényl-1 benzoyl-3 naphtoïque-2 (XVII), la cyclisation angulaire ou fluorénique se ferait plus facilement que la cyclisation linéaire ou naphtacénonequinone. Le produit signalé par BERGMANN, de même composition centésimale que la phénylnaphtacénonequinone (II) serait donc en réalité la benzoylbenzofluorénone (XIX). Or, ce corps a été décrit par SCHOLL (8), et son point de fusion (220-222°) est assez rapproché de celui (215°) donné par BERGMANN, pour que l'identité des deux produits soit peu douteuse. On comprend alors que l'action des organométalliques puisse avoir lieu de préférence sur un seul des deux carbonyles de la benzoylfluorénone (XIX) alors qu'elle se produit simultanément sur les deux carbonyles avec la quinone naphtacénique (II).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Imino-9 hydroxy-10 dihydro-9, 10 diphenyl-10, 12 naphtacène $C_{30}H_{21}NO$ (III).

Une solution étherée de phényllithium, préparée à partir de 0,7 cm³ de bromobenzène, de 0,08 g de lithium et de 10 cm³ d'éther, est mélangée en atmosphère inerte avec une suspension de 0,4 g de l'imine de la phénylnaphtacénonequinone (I), dans 20 cm³ d'éther placée dans un flacon bouché émeri contenant des billes de verre. Le flacon bouché hermétiquement, est agité pendant 2 h sur une machine secoueuse. Le mélange réactionnel, coloré en brun foncé, est devenu limpide. Après hydrolyse et extraction à l'éther, on concentre jusqu'à commencement de cristallisation. Quantité obtenue : 0,4 g (Rdt = 81 %).

Le produit est cristallisé dans le toluène ou l'alcool propylique (prismes incolores), $F_{inst} = 247-248^\circ$. Corps très peu soluble à froid dans les solvants usuels. Il donne une coloration jaune citron avec l'acide acétique et l'alcool chlorhydrique (couleur du sel immonium) et une couleur bleu fugace, puis rouge avec l'acide sulfurique concentré.

Analyse :

Calc. % :	C 87,56	H 5,14	N 3,40
Tr. :	87,2	5,3	3,3.

Spectre UV et visible déterminé au spectrophotomètre enregistreur Cary. a) dans l'alcool (conc. $1,08 \times 10^{-4}$) (forme imine) : $\log \epsilon = 4,75$ (2 290 Å), 4,32 (2 600 Å), 4,02 (2 690 Å) (fig. 1); b) dans l'acide acétique (conc. $4,24 \times 10^{-5}$) (forme acétate d'immonium) $\log \epsilon = 4,35$ (2 740 Å), 4,11 (3 350 Å), 3,55 (4 080 Å); c) dans l'alcool chlorhydrique (env. 2 N) (conc. $6,17 \times 10^{-5}$) (chlorure d'immonium) : $\log \epsilon = 4,36$ (2 740 Å), 4,13 (3 450 Å) (fig. 1).

Céto-9 hydroxy-10-dihydro-9, 10 diphenyl-10, 12 naphtacène $C_{30}H_{20}O_2$ (IV).

On chauffe 1 h 30 au reflux une solution de 0,08 g de l'imine III dans 5 cm³ d'acide acétique contenant 1 % d'acide chlorhydrique. On dilue la liqueur brunitaire par 50 cm³ d'eau et on extrait le précipité jaune pâle avec de l'éther. Après concentration on triture le résidu visqueux brun avec quelques gouttes d'éther isopropylique; l'hydroxydiphénylnaphtacénone cristallise. Quantité obtenue : 0,065 g (Rdt = 81 %).

Bâtonnets incolores (benzène ou toluène), $F_{\text{inst}} = 234-235^\circ$, sous forme de solvat très stable ($1\text{C}_6\text{H}_6$ ou $1\text{C}_7\text{H}_8$ ne s'éliminant qu'à la fusion). Corps peu soluble dans les solvants usuels, soluble dans l'acide acétique. La solution acétique est incolore alors que la solution sulfurique concentrée passe du bleu au violet.

Analyse :

Calc. % :	C 88,06	H 5,59	$H_{\text{mob.}}$ 0,24 (solvat à $1\text{C}_7\text{H}_8$).
Tr. :	88,00	5,6	$H_{\text{mob.}}$ 0,3.
Calc. % :	C 88,10	H 5,34	(solvat à $1\text{C}_6\text{H}_6$).
Tr. :	88,0	5,2.	

Spectre UV et visible déterminé dans l'alcool au spectrophotomètre enregistreur Cary (conc. $1,48 \times 10^{-4}$) : $\log \epsilon = 4,69$ (2 280 Å), 4,47 (2 680 Å), 4,07 (3 160 Å), 3,46 (3 640 Å) (fig. 1).

**Diphenyl-10, 12 naphtacénone-9 (VIII)
et naphtacénol-9 tautomère (X) $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}$.**

a) *Préparation à partir de l'imine de l'hydroxy diphenyl naphtacénone III.* — On chauffe une 1/2 h au reflux une solution de 0,09 g de l'imine de l'hydroxy diphenyl naphtacénone III avec 0,09 g d'iodure de potassium et 0,18 g d'hypophosphite de sodium dans 5 cm^3 d'acide acétique. La liqueur rouge orangé non fluorescente est versée dans 50 cm^3 d'eau. Le précipité jaune est repris à l'éther, la solution est neutralisée puis concentrée sous pression réduite. On obtient un résidu huileux brunâtre que l'on traite par quelques gouttes de cyclohexane ou d'éther isopropylique ou d'alcool éthylique : la diphenylnaphtacénone cristallise. Quantité obtenue 0,08 g (Rdt = 90 %). Le P.F. varie suivant le solvant utilisé.

La purification est faite dans les trois solvants mentionnés ci-dessus et l'on obtient trois formes cristallines différentes, qui peuvent se transformer l'une dans l'autre. Bâtonnets (cyclohexane), $F_{\text{inst}} = 125-126^\circ$. Prismes (éther isopropylique) $F_{\text{inst}} = 155-156^\circ$. Pyramides hexagonales (alcool) $F_{\text{inst}} = 175-176^\circ$.

La diphenylnaphtacénone donne une coloration bleu fugace avec la potasse méthyllique à 10 % et une solution jaune orangé dans la pyridine (fluorescence verte). Avec l'acide sulfurique concentré la couleur rouge, fugace, devient brune.

Analyse :

Calc. % :	C 90,87	H 5,08
Tr. :	90,9	5,2.

Spectre UV et visible déterminé dans l'alcool au spectrophotomètre enregistreur Cary (conc. $1,17 \times 10^{-4}$) : $\log \epsilon = 4,69$ (2 280 Å), 4,13 (3 160 Å), 3,56 (3 650 Å) (fig. 1).

b) *Préparation à partir de l'hydroxydiphenylnaphtacénone (IV).* — Un mélange de 0,015 g de hydroxynaphtacénone de 0,015 g d'iodure de potassium et de 0,030 g d'hypophosphite de sodium, dans 1 cm^3 d'acide acétique est chauffé 1/2 h au reflux et traité ensuite comme ci-dessus. Rdt = 52 %.

Dérivé O-acétylé de la forme naphtacénol-9 : acétoxy-9 diphenyl-10,12 naphtacène $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (XI).

Une solution de 0,08 g de diphenylnaphtacénone (VIII) est chauffée 3/4 d'heure au reflux avec 1 cm^3 de pyridine en présence de 1 cm^3 d'anhydride acétique. La liqueur orangée à fluorescence verte est traitée ensuite par un excès d'une solution saturée de bicarbonate de sodium. Le précipité jaune est recristallisé dans le benzène. Quantité obtenue : 0,066 g (Rdt = 85 %). Bâtonnets $F_{\text{inst}} = 285-286^\circ$. Le produit est peu soluble à froid dans les solvants usuels.

Analyse :

Calc. % :	C 87,64	H 5,05
Tr. :	87,7	5,2.

Spectre UV et visible déterminé dans l'alcool au spectrophotomètre enregistreur Cary (conc. $4,07 \times 10^{-5}$) : $\log \epsilon = 4,76$ (2 160 Å), 5,22 (2 830 Å), 4,30 (3 020 Å), 3,40 (4 130 Å), 3,79 (4 380 Å), 4,07 (4 650 Å), 4,12 (4 980 Å) (fig. 2).

**Acétylamino-9 diphenyl-10, 12
naphtacène $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{O}$ (XII).**

On prépare à chaud, une solution de 0,08 g d'imine de la diphenyl hydroxynaphtacénone (III) et de 0,2 g d'acétate de sodium dans 8 cm^3 d'anhydride acétique. A la liqueur incolore on ajoute 0,08 g de zinc en poudre, ce qui provoque l'apparition d'une coloration jaune orange à fluorescence verte; après 2 h de chauffage au reflux on détruit l'excès d'anhydride acétique par agitation avec une solution saturée de bicarbonate de soude. Quantité obtenue : 0,054 g. (Rdt = 64 %). Aiguilles jaune orange (xylène), $F_{\text{inst}} = 306-307^\circ$, thermochromes (en rouge) vers 300° .

Le produit est très peu soluble dans tous les solvants.

Analyse :

Calc. % :	C 87,84	H 5,29	N 3,20
Tr. :	87,8	5,6	3,1.

Spectre UV et visible déterminé dans l'alcool au spectrophotomètre enregistreur Cary (conc. $6,2 \times 10^{-5}$) : $\log \epsilon = 4,74$ (2 170 Å), 5,21 (2 840 Å), 3,82 (4 405 Å), 4,08 (4 675 Å), 4,11 (4 985 Å) (fig. 2).

**Hydroxy-10 dihydro-9, 10 diphenyl-10, 12
naphtacène $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}$ (XV).**

On introduit 0,25 g d'aluminium en poudre, préparé d'après les techniques connues (9, 10) dans un mélange de 25 cm^3 d'éther-1 cm^3 d'alcool et 0,05 g d'imine de la diphenyl hydroxynaphtacénone (III). On agite pendant 40 mn à la température ordinaire puis on chauffe 1/2 h au reflux. La liqueur organique séparée du résidu métallique est lavée à l'eau puis évaporée à sec sous vide sans chauffer au-dessus de 30° . La masse pâteuse cristallise après addition d'un peu d'alcool. Quantité obtenue : 0,044 g (Rdt = 88 %).

La recristallisation est faite dans l'alcool ou le cyclohexane en présence d'une trace de pyridine pour éviter la déshydratation par le chauffage prolongé. Plaquettes incolores (+ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}i\text{H}$) (alcool), $F_{\text{inst}} = 127-128^\circ$, avec resolidification $F_{\text{inst}} = 169-170^\circ$. Prismes (cyclohexane), $F_{\text{inst}} = 169-170^\circ$ (avec décomposition).

Le produit est très soluble dans les solvants sauf dans le cyclohexane et l'alcool. Il est sensible à la chaleur et aux acides minéraux à froid et se transforme en diphenyl 10-12 naphtacène (XIV).

Analyse :

Calc. % :	C 90,41	H 5,56	$H_{\text{mob.}}$ 0,25
Tr. :	90,3	5,8	0,3.

Spectre UV et visible déterminé dans l'alcool au spectrophotomètre enregistreur Cary (conc. $9,65 \times 10^{-5}$) : $\log \epsilon = 4,88$ (2 360 Å), 3,80 (2 630 Å), 3,91 (2 840 Å) (fig. 3).

Diphenyl-10, 12 naphtacène (XIV).

a) *Préparation à partir de l'hydroxy-10 dihydro-9,10 diphenyl-10,12 naphtacène (XV).*

On chauffe pendant 1/2 h à 100° une solution de 0,02 g d'hydroxydihydroxydiphenylnaphtacène (XVI) dans 1 cm^3 d'acide acétique. La liqueur jaune orangé fluorescente est versée dans 20 cm^3 d'eau. On reprend le précipité par l'éther et évapore le solvant après neutralisation : l'hydrocarbure précipite pratiquement pur. Quantité obtenue : 0,018 g (Rdt = 98 %). $F_{\text{inst}} = 294-295^\circ$.

On peut encore faire la déshydratation dans une solution alcoolique chlorhydrique bouillante (1/2 cm^3 pour 0,01 g de produit) les aiguilles se séparent durant l'ébullition. Aiguilles jaune-orange (alcool propylique), $F_{\text{inst}} = 298-299^\circ$. Pas de dépression du P.F. du mélange avec un échantillon authentique ($F_{\text{inst}} = 297-298^\circ$), préparé d'une autre manière (3).

b) *Préparation à partir de l'hydroxy-10 diphenyl-10,12 naphtacénone-9 (III) ou de son imine (IV).*

Une solution de 0,02 g d'hydroxydiphenylnaphtacénone (III) ou de son imine (IV) dans 1 cm^3 d'acide acétique est chauffée

avec 0,02 g de poudre de zinc pendant 1/2 h au reflux. On traite par l'eau et opère comme ci-dessus. Quantité obtenue: 0,016 g (Rdt = 80 %). $F_{\text{inst}} = 296-297$.

**Dihydroxy-9, 10 dihydro-9, 10
triphényl-9, 10, 12 naphtacène $C_{36}H_{26}O_2$ (V).**

On prépare comme d'habitude 5 cm³ d'une solution étherée de phényllithium à partir de 0,3 cm³ de bromobenzène, dans laquelle on ajoute en refroidissant dans la glace, 0,09 g de phényl-12 naphtacènequinone-9,10 pulvérisée. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 1 h 1/2 au reflux. Après hydrolyse la couche étherée est séparée, le solvant est évaporé et le résidu est trituré avec quelques gouttes d'éther isopropylique, ce qui provoque la cristallisation. On lave avec très peu d'éther isopropylique ou de cyclohexane. Quantité obtenue: 0,095 g. (Rdt = 79 %).

Le même corps est obtenu à partir de la diphenyl hydroxynaphtacénone (IV) par phénylation dans les mêmes conditions. Rendement 67 %.

Prismes incolores solvatés (1 p. cyclohexane + 1 p. de benzène ou 4 p. d'éther de pétrole 60-90° + 1 p. de benzène), $F_{\text{inst}} = 142-143^\circ$ (avec resolidification), $F_{\text{inst}} = 230-231^\circ$ (désolvaté à 80° sous vide). Le corps est très soluble à froid dans les solvants usuels à l'exception de la ligroïne et de l'éther isopropylique. Dans l'acide sulfurique concentré il donne une coloration brune.

Analyse:

Calc. %:	C 88,13	H 5,34	H_{mob} 0,41
Tr. :	88,0	5,3	0,4

Triphényl-9, 10, 12 naphtacène (VI).

On chauffe pendant 1 h au reflux une solution de 0,03 g du quinol précédent (V), 0,06 g de iodure de potassium, 0,12 g d'hypo-sulfite de sodium dans 3 cm³ d'acide acétique. On traite par l'eau. Quantité obtenue: 0,024 g (Rdt = 75 %). Bâtonnets jaune-orange solvatés (benzène), $F_{\text{inst}} = 177-178^\circ$ avec resolidification $F_{\text{inst}} = 236-237^\circ$ (désolvaté à 170° sous vide).

Pas de dépression du PF du mélange avec le produit, $F_{\text{inst}} = 235-236^\circ$, préparé d'une autre manière (6).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Chapitre précédent.
- (2) R. BUCOURT, *thèse*, juin 1954.
- (3) Ch. DUFRAISSE et M. LOURY, *C.R.*, 1935, **200**, 1673.
- (4) Ch. DUFRAISSE et R. HORCLOIS, *Bull. Soc. chim.*, 1936, **3**, 1891.
- (5) E. BERGMANN, *J. chem. Soc.*, 1938, 1147.
- (6) Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHÉ, *C.R.*, 1931, **193**, 63, 242.
- (7) D. BERTIN, *Ann. Chim.*, 1953, **8**, 320.
- (8) R. SCHOLL, *Ber.*, 1935, **68**, 1065.
- (9) H. WISLICENUS et L. KAUFMANN, *Ber.*, 1895, **28**, 1323.
- (10) H. THIELE, *Ann.*, 1918, **445**, 265.

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Pouvoir insecticide et constitution chimique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 7 mai 1954.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1937)
